



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

## **TESIS DOCTORAL**

# **Diseño de Aleaciones Maestras para la Sinterización con Fase Líquida de Aceros al Mn-Si**

Autora:

Raquel de Oro Calderón

Directores:

Mónica Campos Gómez

José Manuel Torralba Castelló

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

Leganés, Marzo 2012



# TESIS DOCTORAL

## Diseño de Aleaciones Maestras para la Sinterización con Fase Líquida de Aceros al Mn-Si

Autora: Raquel de Oro Calderón

Directores: Mónica Campos Gómez

José Manuel Torralba Castelló

Firma del Tribunal Calificador

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, de de 2012





# Agradecimientos

Esta tesis es el fruto de cuatro años de trabajo de investigación, pero no recoge solo eso, sino también mi propia evolución, sin la que no hubiera sido capaz de llegar a este punto. Esta evolución tengo que agradecerla sin duda a todos los que me habéis acompañado durante estos años, y me habéis llevado a ser quien soy. He aprendido algo de cada uno de vosotros.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento hacia mis directores de tesis, Mónica y Jose Manuel. No os podéis imaginar lo afortunada que me siento de haber tenido la oportunidad de trabajar a vuestro lado. Mónica, tengo que decirte que desde el primer día has sido para mí una figura de referencia y he intentado día a día aprender todo lo que pudiese de ti. Muchas gracias por tu ayuda y tus consejos, pero sobre todo, por el cariño que me has dado durante estos años, y por tu continua batalla para que aprenda a creer en mí misma... No sabría expresar todo lo que me has aportado. José Manuel, de no haber sido por ti, probablemente nunca hubiese hecho una tesis doctoral. Durante estos años me has brindado muchas oportunidades, pero por encima de todo, gracias a ti me embarqué en la experiencia docente-investigadora, que hoy sé que es mi sueño. Gracias por haber confiado siempre en mí.

He tenido la enorme suerte de realizar esta tesis en el marco de la Cátedra Höganäs. Estoy muy agradecida a todos los que han tomado parte de esta cuarta edición de la cátedra: Elena, Magdalena y Petro, mis compañeros, Herbert y Christian por sus cientos de interesantes aportaciones, Alberto Molinari, Eva Dudrova, Björn, Sven, Yan Yu, Robert. Gracias a todos por implicaros en mi trabajo y ayudarme en todo lo que ha estado en vuestra mano. Realmente os he sentido como mi "Familia Höganäs".

He tenido la gran suerte de que, en las estancias en el extranjero, siempre he estado rodeada de gente que me ha ayudado y ha dado el cariño y el apoyo que necesitaba. Isa, muchas gracias por meterme en tu casa cuando no tenía donde ir, y por introducirme en tu familia vienesa, tengo un recuerdo inolvidable de esos meses. Gracias también a todos mis compañeros y amigos de Chalmers, Eduard, Urban, Dimitris, Rut, Eric, Sandra, Martin, Karin, me ayudasteis muchísimo y además lo pase fenomenal con vosotros. Gracias también al profesor Lars Nyborg por facilitarme siempre mis estancias en Chalmers.

Muchas gracias a todos los que me habéis abierto las puertas de vuestros centros de trabajo para que pudiese completar partes muy importantes de esta tesis. Miguel Angel Muñoz, del departamento de física, que me ayudó a fundir los lingotes. Gracias por tu infinita disponibilidad. Carlos Capdevila y Javier Vara del CENIM, por las medidas de dilatometría. Gracias por vuestro trabajo rápido y eficaz, da gusto cuando las cosas se hacen bien.

Gracias a todos mis compañeros de despacho, Claire, Susana, Jose Joaquin, María, Amaia, Artemia, Juan Ignacio, Edwin... Me he sentido realmente a gusto a vuestro lado. Gracias por aceptarme en el universo de los polímeros.

A mis compañeros de grupo y amigos: Diógenes, Leandro, Javi, Eloy, Sofía, Nerea, Carol, Fede, Rocío, Mohammad, Roberto, Nacho, Alicia. Sois geniales, siento no haber pasado mucho tiempo con vosotros últimamente... espero que en estos meses podamos recuperar el tiempo perdido. María, gracias por acompañarme en todas mis estancias, aunque tuvieses que dormir en el suelo ó en una silla, lo he pasado fenomenal contigo. Luz y Pepe, os admiro desde el día en que entré a esta universidad, valéis un montón.

A mi sucesora, Elena, gracias por devolverme la ilusión, el entusiasmo y la motivación cuando más lo necesitaba. A tu lado el trabajo es de verdad un placer, que siempre irradies la misma positividad y la energía que a mí me has dado. Paula, que puedo decirte, eres lo más grande que me llevo de todos estos años, tantos congresos durmiendo juntas, los llantos en las estancias. Siempre has estado a mi lado para todo. Solo por conocerte, todos estos años ya habrían valido la pena.

Gracias a todos los que estuvieron y después se fueron. Chema, gracias por enseñarme todo cuando acababa de llegar. Pablo, has sido muy especial para mí. Gracias por preocuparte y cuidar siempre de mí para que no cometiese locuras.

Muchas gracias a todos los demás miembros del grupo de tecnología de polvos: Elena, Toñi, Elisa, Maru, y a todos los demás miembros del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Gracias por todo lo que cada uno me habéis aportado.

Gracias a todos mis amigos, a los que he tenido un poco olvidados durante estos años: Inma y Carlos, Vanesa, Ana Bea, Luca, Rossanna, Belen, Pablo, Adri... Aunque no siempre os lo demuestre, os llevo siempre conmigo, y me tendréis siempre para todo lo que necesitéis.

Gracias a mis alumnos de proyecto fin de carrera, a Álvaro, el primero de todos, por todo lo que aprendí a tu lado, a los que están en marcha, Pablo, y a los que acaban de llegar, Miguel y Lorenzo, siempre aprendo algo de vosotros. También quiero dar las gracias a los que han sido alumnos míos durante estos años. Me habéis hecho descubrir mi pasión por enseñar y siempre habéis sabido reconocer y valorar mi esfuerzo para que aprendáis, me dais la vida cada día que me pongo delante de vosotros.

Mi mayor agradecimiento es para mi familia, mis padres, mis abuelos, mi hermano, mi tía Josefa, y por supuesto para Curro y Amelia que siempre me han querido como a una hija. Sé que mi familia está infinitamente orgullosa de mí, y cada día me hacen saber todo lo que valgo. Quiero que sepáis que todo lo que soy y todo lo que seré es gracias a vosotros.

A mis abuelos Felisa y Luis, he crecido a su lado, me han criado y me han adorado, os quiero muchísimo, y aún así, nunca podré devolveros todo el cariño que me habéis dado.

A mis padres, Rosa y Juan Carlos, que me lo han dado todo, han vivido por y para sus hijos. Sois los pilares de mi vida, gracias por haberme dado una vida plenamente feliz. A mi hermano Carlos, mi niño pequeño, que ya no es tan pequeño, te quiero mucho hermano, eres bueno, noble y tienes un corazón enorme, gracias por ayudarme a superar juntos las dificultades del día a día, y por hacerme repasar las asignaturas de la carrera que se me van olvidando...

Esaú, un día me dijiste que serías "mi caminante" y desde entonces has recorrido el camino a mi lado sin dejarme sola ni un momento. Me encanta cómo eres, y cómo soy yo cuando tu estas a mi lado.

*A mis padres y mi hermano*

*A mis abuelos*

*A Esaú*



## ÍNDICE DE CONTENIDOS

Prefacio _____	1
Resumen _____	3
Abstract _____	5
Capítulo 1. Introducción y Antecedentes _____	7
Capítulo 2. Motivación y Objetivos _____	43
Capítulo 3. Materiales y Métodos _____	49
Capítulo 4. Diseño y Selección de Sistemas de Aleación _____	69
Capítulo 5. Formación de Fase Líquida _____	91
Capítulo 6. Fenómenos de Oxidación/Reducción _____	107
Capítulo 7. Propiedades de los aceros modificados _____	145
Capítulo 8. Conclusiones _____	163
Capítulo 9. Líneas Futuras _____	169
Anexos _____	173
Summary _____	203
Publicaciones _____	289

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Aleaciones Maestras en Aceros de Baja Aleación</b>	<b>9</b>
I. Aleaciones Maestras diseñadas para introducir elementos de elevada afinidad por el oxígeno	11
II. Aleaciones Maestras diseñadas para formar Fase Líquida	17
<b>1.2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de la Sinterización en Fase Líquida</b>	<b>21</b>
I. Mojado y distribución del líquido	22
II. Cinética de la Extensión del Líquido sobre las superficies sólidas	24
III. Velocidad de Infiltración de líquido en la red de poros	25
<b>1.3. Sinterización de Aceros de Baja Aleación con elementos de elevada afinidad por el oxígeno..</b>	<b>27</b>
I. Termodinámica de los procesos de Oxidación-Reducción	27
II. Morfología de los óxidos presentes en la superficie del polvo de partida	30
III. Procesos de Oxidación/Reducción en la sinterización de aceros	32
IV. Evolución de los óxidos durante la sinterización	34
<b>Bibliografía</b>	<b>37</b>
<b>CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>43</b>
<b>2.1. Motivación</b>	<b>45</b>
<b>2.2. Objetivos</b>	<b>47</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>48</b>
<b>CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>49</b>
<b>3.1. Materiales</b>	<b>52</b>
I. Las Aleaciones Maestras: Diseño y Fabricación	52
II. Polvos base y aditivos	55
<b>3.2. Proceso de Obtención de los Aceros Sinterizados</b>	<b>56</b>
I. Incorporación de la aleación maestra	56
II. Compactación y Sinterización	56
<b>3.3. Técnicas de Caracterización</b>	<b>57</b>
I. Difracción de Rayos X (DRX)	57
II. Análisis de Tamaño de Partícula	57
III. Análisis Térmico	57
IV. Análisis de superficies mediante espectroscopia de fotoelectrones (XPS)	60
V. Análisis Químico	62
VI. Propiedades Físicas	62
VII. Propiedades Mecánicas	63
VIII. Microscopía	64
IX. Mojado e Infiltración de las fases líquidas	65
<b>Bibliografía</b>	<b>68</b>

<b>CAPÍTULO 4. DISEÑO Y SELECCIÓN DE SISTEMAS DE ALEACIÓN</b>	<b>69</b>
<b>4.1 Diseño de Sistemas de Bajo Punto de Fusión</b>	<b>72</b>
I Estudio del sistema Fe-Mn-Si-C con ThermoCalc	72
II Efecto de los elementos de aleación	73
<b>4.2 Criterios para la selección de Sistemas de Aleación</b>	<b>74</b>
<b>4.3 Validación de los datos obtenidos con ThermoCalc</b>	<b>77</b>
I Fases Presentes	77
II Estudio de las temperaturas críticas de Solidus y Liquidus	78
<b>4.4 Estudios de mojado e infiltración</b>	<b>80</b>
I Estudios de Mojado	81
II Estudios de Infiltración	85
<b>4.5 Selección de la composición de las Aleaciones Maestras</b>	<b>87</b>
<b>4.6 Conclusiones Parciales</b>	<b>87</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>
 <b>CAPÍTULO 5. FORMACIÓN DE FASE LÍQUIDA</b>	 <b>91</b>
<b>5.1 Estudio del proceso de formación de fase líquida</b>	<b>94</b>
I Efecto del carbono en la fusión de la aleación maestra	94
II Interacción entre el polvo base y la fase líquida	95
III Evolución del proceso de formación de fase líquida	97
<b>5.2 Efecto de la Fase Líquida en la estabilidad dimensional</b>	<b>100</b>
I Influencia de la atmósfera	101
II Efecto del tamaño de partícula de la aleación maestra	102
III Efecto de la velocidad de calentamiento	103
<b>5.3 Conclusiones Parciales</b>	<b>104</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>105</b>
 <b>CAPÍTULO 6. FENÓMENOS DE OXIDACIÓN / REDUCCIÓN</b>	 <b>107</b>
<b>6.1 Óxidos presentes en el polvo de aleación maestra</b>	<b>110</b>
I Composición química y morfología de los óxidos superficiales	110
II Etapas de reducción de los óxidos presente en el polvo de aleación maestra	113
<b>6.2 Etapas de reducción/oxidación durante la sinterización</b>	<b>115</b>
I Interacción entre el polvo base y la aleación maestra	115
II Efecto de la Atmósfera	119
<b>6.3 Evolución de los Óxidos en las primeras etapas de la sinterización</b>	<b>123</b>
<b>6.4 Óxidos presentes en los aceros sinterizados</b>	<b>128</b>
I Efecto de la atmósfera de sinterización	128
II Efecto de la temperatura de sinterización	134
III Análisis mediante XPS de las superficies de fractura	138
<b>6.5 Conclusiones Parciales</b>	<b>142</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>143</b>

<b>CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DE LOS ACEROS MODIFICADOS</b>	<b>145</b>
7.1 Aspectos Microestructurales .....	148
7.2 Propiedades Físicas .....	153
7.3 Propiedades Mecánicas .....	156
7.4 Comparativa con aceros comerciales .....	160
7.5 Conclusiones Parciales .....	162
Bibliografía .....	162
<b>CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES</b>	<b>163</b>
8.1 Fases Líquidas en el sistema Fe-Mn-Si .....	165
8.2 Influencia de la Fase Líquida en la estabilidad dimensional .....	166
8.3 Fenómenos de Reducción/Oxidación en la sinterización de aceros con Mn-Si .....	166
8.4 Propiedades de los aceros modificados .....	168
<b>CAPÍTULO 9. LÍNEAS FUTURAS</b>	<b>169</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>173</b>
<b>Anexo-1 Selección de la Base de Datos para los Cálculos Termodinámicos .....</b>	<b>175</b>
A1-1 Estudio del Sistema Fe-Mn-Si a partir de la base de datos TCFE5 .....	178
A1-2 Estudio del Sistema Fe-Mn-Si a partir de la base de datos SSOL4 .....	180
A1-3 Validación de la base de datos seleccionada .....	181
Bibliografía .....	182
<b>Anexo-2 Estudio Microestructural de los Prototipos de Aleación Maestra .....</b>	<b>183</b>
<b>Anexo-3 Estudios de Mojado e Infiltración en el Sistema Fe-(C)-Cu .....</b>	<b>195</b>
A3-1 Estudios de Mojado .....	197
A3-2 Estudios de Infiltración .....	199
Bibliografía .....	202



<b>SUMMARY</b>	<b>203</b>
<b>1) Introduction</b>	<b>205</b>
<b>2) Objectives</b>	<b>207</b>
<b>3) Materials and Experimental Procedure</b>	<b>208</b>
3.1 Materials	209
3.1.1 Master Alloys: Design and Processing	209
3.1.2 Base Powders and Additives	211
3.2 Processing of sintered steels modified with master alloy additions	211
3.3 Main Characterization Techniques	212
3.3.1 Wetting and Infiltration experiments	212
3.3.2 Thermal Analyses	214
3.3.3 X- Ray Photoelectron Spectrometry (XPS)	216
3.3.4 Microscopy	217
3.3.5 Physical and Mechanical Properties	217
<b>4) Main Results</b>	<b>218</b>
4.1 Master Alloy Design	218
4.1.1 ThermoCalc Calculations	218
4.1.2 Selection of Candidates	221
4.1.3 Studies with Prototypes	223
4.1.4 Selection of the compositions to be atomized	231
4.2 Liquid Phase Formation during sintering	232
4.2.1 Melting of the Mater alloy during the sintering process	232
4.2.2 Effect of liquid phase formation on dimensional stability	237
4.3 Oxidation/Reduction processes during sintering of steels containing master alloy additions	241
4.3.1 Oxides in the Master Alloy powder	241
4.3.2 Effect of adding master alloy to a base powder	246
4.3.3 Effect of the sintering atmosphere	248
4.3.4 Evolution of the oxides in the early stages of sintering	251
4.3.5 Oxides present in the sintered steel	257
4.4 Properties of the steels modified with Master Alloys	270
4.4.1 Microstructure	271
4.4.2 Physical Properties	275
4.4.3 Mechanical Properties	278
4.4.4 Comparison with commercially available steels	280
<b>5) Conclusions</b>	<b>282</b>
<b>6) Suggestions for further work</b>	<b>284</b>
<b>References</b>	<b>285</b>
<b>PUBLICACIONES</b>	<b>289</b>



# *Prefacio*

Esta Tesis Doctoral se encuadra en el marco de una iniciativa docente-investigadora denominada Cátedra Höganäs.

En Diciembre de 1998, y unos meses después de que el fabricante líder mundial de polvos de hierro, Höganäs AB (Suecia) lanzara al mercado una nueva calidad de polvo prealeado denominado Astaloy CrM (Fe-3%Cr-0,5%Mo), por iniciativa de la Universidad Carlos III de Madrid, tres Universidades europeas, la Universidad Técnica de Viena, La Universidad de Trento y la propia Universidad Carlos III de Madrid, junto con Höganäs AB forman la Cátedra Höganäs, que se plantea, entre otros objetivos, desarrollar una investigación profunda y detallada del AstaloyCrM durante todas las etapas del procesado; así como estudiar la respuesta del material a diferentes condiciones de servicio.

Para explotar todo el potencial de este Proyecto, se potenció la movilidad entre las tres Universidades implicadas y la Empresa, coordinando todas las tareas en reuniones semestrales. En ellas, se compartieron y analizaron los resultados, y se plantearon conjuntamente los planes futuros y las decisiones durante la investigación. Gracias a las estancias en el resto de los centros participantes, la disponibilidad de medios y recursos de investigación creció, facilitando un trabajo más completo y amplio.

Visto el éxito obtenido con esta primera cátedra Höganäs se prosiguió con una segunda edición en la que los mismos participantes se centraron en la investigación de sistemas de alta densidad para los aceros aleados con Mo/Ni y Cr/Mo.

La novedad en la tercera Cátedra Höganäs fue la incorporación de un quinto participante, el Instituto de Materiales de Eslovaquia, sumando de este modo el gran potencial de los países del este de Europa. En esta cátedra todos los centros trabajaron conjuntamente sobre la incorporación del Mn en los sistemas de aceros de baja aleación.

En esta cuarta edición de la Cátedra Höganäs se plantean dos proyectos paralelos. En concreto, la Universidad Carlos III trabaja en colaboración con el Instituto de Materiales de Eslovaquia en la obtención de aleaciones maestras que permitan introducir Mn y Si en aceros sinterizados de baja aleación.

Gracias a la organización de reuniones semestrales, seminarios universidad-empresa y Congresos, las líneas de investigación de cada una de las universidades se ha enriquecido con la iniciativa e ideas de todo el grupo, fomentando la discusión y evaluación conjunta de resultados, lo que indudablemente refuerza el valor científico y técnico del trabajo.



## RESUMEN

Los aceros pulvimetalúrgicos han competido con éxito durante años con las piezas fabricadas por moldeo, debido a la posibilidad de fabricar mediante esta técnica piezas complejas, en grandes series y con un bajo coste. En las últimas décadas, el precio de los elementos de aleación comúnmente utilizados en la pulvimetalurgia de aceros de baja aleación (cómo el Cu, Ni y Mo) ha experimentado continuas fluctuaciones y, globalmente, un aumento creciente. Se plantea en esta situación el reto de encontrar nuevos sistemas de aleación más competitivos que permitan mantener ó, si es posible, incrementar el nivel de propiedades a un menor coste.

El Mn y el Si son elementos de aleación utilizados tradicionalmente en los aceros de colada, y se sabe que su potencial para aumentar las propiedades del acero es superior al de los aleantes que se utilizan comúnmente en pulvimetalurgia. Sin embargo, la gran afinidad por el oxígeno de estos elementos plantea un reto tecnológico a la hora de incorporarlos en el proceso de conformado pulvimetalúrgico ya que la elevada superficie específica de los polvos de partida los hace aún más reactivos con la atmósfera que los rodea.

En este trabajo de tesis se plantea la posibilidad de introducir Mn y Si en aceros sinterizados, a partir del uso de "Aleaciones Maestras". En el contexto de este trabajo, una aleación maestra es un polvo con un elevado contenido en elementos de aleación, que se diseña para ser mezclado con un polvo base, de manera que la composición final del acero se logra tras la sinterización. Al introducir el Mn y el Si prealeados con otros elementos de menor afinidad por el oxígeno, se reduce su actividad química disminuyendo su sensibilidad a la oxidación.

La composición de las aleaciones maestras se obtiene a partir un proceso de diseño basado en cálculos termodinámicos y validado mediante estudios con prototipos. La metodología de diseño propuesta permite obtener aleaciones maestras que formen una fase líquida a las temperaturas comunes de sinterización, y además ofrece la posibilidad de predecir el comportamiento de esta fase líquida durante el proceso. La formación de una fase líquida es interesante cuando se utilizan aleaciones maestras, porque promueve la difusión de los elementos de aleación en el polvo base.

Este trabajo de tesis se centra principalmente en estudiar la sinterabilidad de este tipo de aceros, analizando fundamentalmente dos aspectos: las características de las fases líquidas formadas y su efecto en las propiedades y en la variación dimensional, y los procesos de reducción y oxidación que tienen lugar como consecuencia de introducir elementos muy afines por el oxígeno (Mn y Si).

Los resultados obtenidos permiten comprender los requisitos necesarios para sinterizar estos aceros, lo cual resulta fundamental de cara a poder obtener un producto robusto y fiable que en un futuro pueda llegar a introducirse en el mercado.



## ABSTRACT

Sintered steels parts have competed favorably with wrought steel machined parts due to the ability of this technique to produce complex parts in large series at a low cost. In the last decades, the increasing and extremely variable cost of alloying elements traditionally used in powder metallurgy (such as Cu, Ni and Mo) has posed the challenge of finding new and more competitive alloying systems which can maintain and even improve the properties of sintered steels, at a lower cost.

Mn and Si have been traditionally used in wrought steels and are well-known for having a high potential for improving the properties of the steel, even higher than the common alloying elements used in powder metallurgy. However, their use in sintered steels brings up some technological challenges due to the very large specific surface of the initial powders which makes them more reactive in contact with the surrounding atmosphere.

This work deals with the possibility of confronting some of these problems through the use master alloys. In the context of this work, a master alloy is a powder with a high concentration of alloying elements, designed to be mixed with a base powder so that the final composition of the steel is achieved during sintering. Since Mn and Si are prealloyed with other elements with lower affinity for oxygen, their sensitivity to oxidation is lowered.

Master alloy compositions were obtained with a design process based on thermodynamic calculations, and validated with studies performed on prototypes. The design process developed here not only brings the possibility of ensuring the formation of a liquid phase at the common sintering temperatures, but also allows predicting the behavior of this liquid during the sintering process. The formation of a liquid phase when alloying is performed by the master alloy route is interesting for promoting the diffusion of alloying elements in the base powder.

This thesis is mainly focused in studying the sinterability of this type of steels, particularly in two facets: liquid phase behavior and its effect on final properties and dimensional stability, and reduction/oxidation phenomena taking place during sintering as a consequence of the introduction of elements with high oxygen affinity.

The results obtained help to understand the requirements for sintering these Mn-Si steels, which is important in order to obtain robust and reliable products likely to be eventually introduced in the market.





# Introducción y Antecedentes

<b>1.1 Aleaciones Maestras en Aceros de Baja Aleación Sinterizados.....</b>	<b>9</b>
I Aleaciones maestras diseñadas para introducir elementos de elevada afinidad por el oxígeno.....	11
II Aleaciones Maestras diseñadas para formar Fase Líquida. ....	17
<b>1.2 Parámetros Cinéticos y Termodinámicos de la Sinterización en Fase Líquida.....</b>	<b>21</b>
I Mojado y distribución del líquido. ....	22
II Cinética de la Extensión del Líquido sobre las superficies sólidas.....	24
III Velocidad de Infiltración de líquido en la red de poros.....	25
<b>1.3 Sinterización de Aceros de Baja Aleación con elementos de elevada afinidad por el oxígeno.....</b>	<b>27</b>
I Termodinámica de los procesos de Oxidación-Reducción. ....	27
II Morfología de los óxidos presentes en la superficie del polvo de partida. ....	30
III Procesos de Oxidación/Reducción en la sinterización de aceros. ....	32
IV Evolución de los óxidos durante la sinterización. ....	34
<b>Bibliografía .....</b>	<b>37</b>



### 1.1 Aleaciones Maestras en Aceros de Baja Aleación Sinterizados.

En el entorno temático de los aceros de baja aleación pulvimetalúrgicos se podría definir una Aleación Maestra como un polvo que presenta una concentración muy elevada de elementos de aleación de manera que, al ser mezclado con un polvo base de hierro, pueda aportar los elementos de aleación necesarios para alcanzar un determinado nivel de propiedades. Tras la sinterización se obtiene la composición química, microestructura y propiedades deseadas.

La introducción de los elementos de aleación en los aceros sinterizados se hace principalmente a través de la *mezcla de polvos* ó del uso de *polvos prealeados* ó *predifundidos*. Además, para evitar el riesgo de segregación al introducir elementos por la vía de mezcla, se utilizan con frecuencia procesos de *unión orgánica* en los que se emplea un ligante orgánico para adherir los elementos de aleación, el grafito y el lubricante la superficie del polvo base

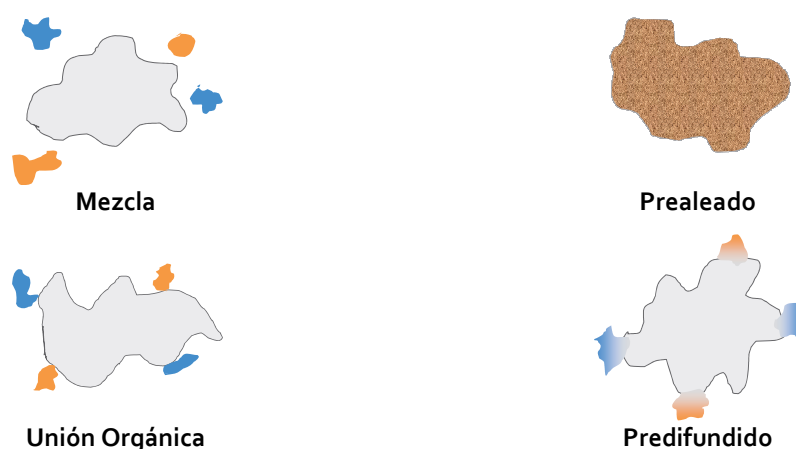


Fig. 1-1 Representación esquemática de las técnicas utilizadas habitualmente para introducir elementos de aleación en los aceros sinterizados.

En la *mezcla de polvos*, el polvo de hierro se combina con las cantidades necesarias de los elementos aleantes en forma de polvo y el proceso de aleación en sí tiene lugar durante la sinterización. Es una ruta sencilla y de bajo coste, y permite una gran flexibilidad a la hora de modificar la composición del producto final. El problema principal es que se pueden producir aglomeraciones de polvos finos ó segregaciones de polvos de diferente tamaño durante los procesos de transporte y manipulación, que empeoran la distribución de los elementos de aleación en el compacto final.

Además de los procesos de unión orgánica, el uso de *polvos predifundidos* es una variante del proceso de mezcla en la que se evita el riesgo de segregación. En este caso una mezcla elemental de polvo con determinados elementos de aleación se somete a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora, de manera que se produce una cierta inter-difusión entre los elementos aleantes y las partículas de hierro. El producto final es un polvo de hierro con partículas de elementos de aleación localmente prealeadas en su superficie.

El problema principal del polvo predifundido es que el tratamiento térmico necesario conlleva un aumento de coste del producto. En este sentido los procesos de unión orgánica representan un ahorro de costes, aunque requieren de una optimización de la técnica para evitar la segregación de las partículas más grandes, y los problemas de contaminación debidos a los componentes orgánicos utilizados.

Una alternativa a los procesos de mezcla es el uso de *polvos prealeados*. Suelen obtenerse por atomización en agua de un metal fundido que contiene hierro y elementos de aleación (exceptuando el carbono). De esta forma, la partícula de polvo es de una aleación de hierro que contiene los elementos de aleación seleccionados en solución sólida. Evitan los problemas de segregación, y favorecen la homogeneización de la microestructura en la pieza sinterizada. Sin embargo, el principal inconveniente es la disminución de la compresibilidad del polvo debido al endurecimiento por solución sólida que provoca la presencia de elementos de aleación en la red del hierro. Además suponen un aumento de coste, y se reduce la flexibilidad a la hora de modificar la composición.

Frente a los métodos habituales descritos, la incorporación de elementos de aleación mediante el uso de Aleaciones Maestras, presenta una serie de ventajas:

- Permite introducir elementos de aleación que presentan una elevada afinidad por el oxígeno, ya que al estar aleados con otros elementos de menor afinidad, se reduce su actividad química
- Hace posible “diseñar” un sistema de aleación específico, para cumplir un objetivo concreto. Por ejemplo, pueden diseñarse sistemas de aleación con composiciones que permitan formar una fase líquida que active la sinterización y distribuya homogéneamente los aleantes.
- Permite mantener la compresibilidad del polvo base.
- Proporciona una gran flexibilidad. Dependiendo de los requerimientos específicos para cada aplicación, se pueden mezclar diferentes polvos base, con distintas cantidades de aleación maestra.

Aun así se mantiene el riesgo de que se produzcan segregaciones ó aglomeraciones, que puede solventarse utilizando técnicas de unión orgánica. Si se utiliza una aleación maestra de bajo punto de fusión que forme una fase líquida durante la sinterización se acelera el proceso de aleación ya que la difusión se produce en estado líquido.

Históricamente, el uso de aleaciones maestras ha estado generalmente asociado a la consecución de dos objetivos: *introducir elementos de elevada afinidad por el oxígeno y/o producir una fase líquida que active la sinterización*. Y, por supuesto, en muchos casos se han perseguido a la vez ambos objetivos.

## I Aleaciones maestras diseñadas para introducir elementos de elevada afinidad por el oxígeno.

### a) Aleaciones maestras basadas en carburos.

La primera aproximación al concepto de “aleación maestra” se hizo en los años 70 con la fabricación de aleaciones maestras basadas en carburos que se utilizaron como vehículo para introducir elementos de elevada afinidad por el oxígeno.

La necesidad de reducir los costes de fabricación lleva al estudio de nuevos sistemas de aleación basados en elementos como el Cr el Mn ó el V que resultan especialmente interesantes por su demostrado efecto en la templabilidad y en la resistencia al desgaste de los aceros de colada. Sin embargo, la elevada afinidad por el oxígeno de estos elementos hace que su uso sea inviable en los aceros sinterizados, ya que las partículas de polvo se cubren de una capa de óxido que supone una barrera para la difusión.

Esta oxidación puede prevenirse si los elementos se introducen combinados con otros menos sensibles a la oxidación en forma de aleación, como el hierro en el caso de las ferroaleaciones. En particular el carbono resulta ser un elemento especialmente interesante, ya que la estabilidad de los carburos frente a la oxidación es muy alta y permite proteger la aleación maestra de la oxidación durante las etapas de calentamiento de la sinterización <sup>[1, 2]</sup>.

Los buenos resultados obtenidos con el uso de carburos simples <sup>[1]</sup>, llevan a estudiar combinaciones de carburos más complejos, con las que se pueda aprovechar el efecto sinérgico de combinar varios elementos de aleación. De esta forma surgen las aleaciones basadas en carburos complejos denominadas MCM (*Mn, Cr, Mo*) y MVM (*Mn, V, Mo*) <sup>[2-4]</sup>.

Se fabrican en general mediante fusión en atmósfera controlada de las distintas composiciones y posterior molienda de los lingotes para obtener polvo <sup>[4]</sup>. En las versiones experimentales se utilizaba la distribución completa de tamaños de partícula, pero en la versión comercial el tamaño de partícula era inferior a las 10  $\mu\text{m}$  <sup>[5-8]</sup>.

Estas aleaciones presentan una excelente templabilidad, superior a la de los aceros de Cr ó Mn y mucho mayor que la de los aceros con Ni <sup>[9]</sup>. Las propiedades mecánicas de los aceros obtenidos utilizando pequeñas adiciones de MCM y MVM y tras un proceso simple de compactación y sinterización se incluyen en la Tabla 1-2. Mezclando un 2% de MCM con un 0.6% de grafito y sinterizando en amoníaco disociado a 1280 °C se obtiene una resistencia a tracción de 560 MPa con una deformación del 3 %, para un contenido en elementos de aleación del 1.2 % en peso (sin contar el grafito). Mediante el uso de tratamientos térmicos pueden llegar a alcanzarse resistencias a tracción de hasta 1400 MPa y 1950 MPa (con sinter-forjado) combinados con deformaciones del 2 % y 9.3 % respectivamente <sup>[5]</sup>.

Las propiedades de estos aceros están condicionadas, en gran medida, por la eficiencia en la homogeneización de los elementos de aleación durante el proceso de sinterización ó durante los tratamientos térmicos. En este sentido, el comportamiento de las diferentes aleaciones está determinado por las fases presentes en su microestructura. La composición y la distribución de fases en las aleaciones MCM y MVM se muestran en la Tabla 1-1. Se incluye además una tercera aleación maestra basada en carburos en la que se sustituye el Cr de la aleación MCM por un contenido más elevado de Mn <sup>[5]</sup>.

MCM	MVM	MM
Composición		
Fe-20Mn-20Cr-20Mo-7C (O ~ 0.18 %)	Fe-20Mn-20V-20Mo-5C (O ~ 0.2-1 %)	Fe-40Mn-20Mo-7C (O ~ 0.3 %)
Distribución de Fases		
80% (Cr, Mn, Fe, Mo) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> 10% (Fe, Mo, Cr, Mn) <sub>6</sub> C 5% (Fe, Mn, Mo) <sub>3</sub> C 5% α-(Fe, Mn, Cr, Mo)	25% (V, Mo)C 25% (V, Mo) <sub>2</sub> C 20-25% α-(Mn, Fe, Mo) 20-25% γ-(Fe, Mn, Mo) MnO (La cantidad depende del contenido en oxígeno)	Tres fases de carburos, con M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> como constituyente principal.  Pequeñas cantidades de fase metálica α

**Tabla 1-1 Composición (en % en peso) y distribución de fases de las aleaciones maestras basadas en carburos denominadas MCM, MVM y MM** <sup>[5]</sup>.

Microestructuralmente, la aleación maestra MCM está formada principalmente por carburos, con pequeñas cantidades de fase metálica. El mayor contenido de fase metálica en los MVM hace que su resistencia a la oxidación sea inferior, ya que el Mn presente en la fase metálica no está totalmente protegido frente a la oxidación. Como consecuencia de las múltiples fases diferentes encontradas en la aleación MVM, la velocidad de difusión de los distintos elementos difiere enormemente. El Mn se homogeneiza rápidamente ya que las fases metálicas funden durante el calentamiento. El V sin embargo se disuelve muy lentamente debido a la elevada estabilidad del carburo (V, Mo)C a la temperatura de sinterización, y a la baja solubilidad del V en la austenita γ-(Fe, Mn, Mo). El Mo presenta un comportamiento intermedio <sup>[5]</sup>.

El Mn difunde muy bien en un hierro que tiene carbono disuelto, mientras que la difusión del Cr en el hierro se inhibe en presencia de carbono. Por ello, se desarrollaron las aleaciones maestras MM, en las que se sustituye el Cr por más Mn con el fin de mejorar la difusión de los elementos de aleación en el polvo base de hierro. Las aleaciones MM proporcionan una mejor homogeneización y reducen los tiempos de sinterización con solo una ligera pérdida de propiedades <sup>[5]</sup>.

La composición de fases de estas tres aleaciones da lugar a la formación de fases líquidas por la reacción entre determinados carburos y fases metálicas <sup>[5]</sup>. La fase líquida que se forma es de carácter transitorio, ya que el carbono y los diferentes elementos de aleación presentes en el líquido, difunden y se disuelven en el interior de las partículas de hierro base. Una vez formada, la fase líquida se extiende en la superficie del polvo de hierro, aumentando el área de contacto entre ambas y favoreciendo la formación de mayores cantidades de fase líquida. Además, el líquido disuelve las partículas de hierro de manera que aumenta el volumen de fase líquida y mejora con esto la difusión. La presencia de esta fase líquida activa la sinterización y promueve la difusión de los elementos de aleación <sup>[5, 10]</sup>.

Sin embargo, la sinterización de este tipo de aceros requiere el uso de temperaturas de sinterización elevadas (1280 °C) para lograr una distribución homogénea de los elementos de aleación. Se estudió la posibilidad de combinar el MCM y MVM con elementos como el P ó el Cu que aumentasen el porcentaje de fase líquida en la mezcla y mejorasen la difusión.

A pesar de que algunos carburos requieren de elevadas temperaturas para disolverse, el aumento de la cantidad de fase líquida obtenido con la combinación adecuada de MCM, Cu y P permite sinterizar a 1120 °C sin demasiado detrimento de las propiedades y obteniendo variaciones dimensionales bajas <sup>[6, 7]</sup>. Sin embargo, al introducir un mayor contenido en elementos de aleación se elimina el ahorro de costes perseguido.

Las aleaciones maestras basadas en carburos complejos empezaron a utilizarse en la producción de piezas pulvimetalúrgicas en los años 70, y su uso se abandonó durante los 80 debido a su elevado coste (por fabricarse para usos muy específicos), y al excesivo desgaste que causaban las partículas de carburos duros en el utillaje de compactación<sup>[9]</sup>. Sin embargo, los estudios de estos autores han sido la base para el desarrollo del concepto de aleaciones maestras, y en concreto, han proporcionado información fundamental para el estudio de los aceros sinterizados con Mn.

#### **b) Aleaciones Maestras con Mn.**

El Mn es uno de los elementos que despiertan más interés en el campo de la pulvimetalurgia porque proporciona una mejora importante en las propiedades del acero a un bajo coste<sup>[11]</sup>. Sin embargo, la incorporación de Mn en los aceros sinterizados es aún limitada debido a las limitaciones tecnológicas que plantea. Por un lado está su elevada afinidad por el oxígeno, pero además, la presión de vapor del Mn es varios órdenes de magnitud superior a la de otros elementos utilizados en pulvimetalurgia lo que da lugar a procesos de evaporación que comienzan ya en la etapa de calentamiento y que pueden ocasionar pérdidas significativas de Mn en la superficie de la pieza final <sup>[12]</sup>. Estos efectos se minimizan cuando el Mn se introduce en forma de prealeado, sin embargo el endurecimiento de las partículas de polvo debido a la presencia de Mn en solución sólida deteriora la compresibilidad <sup>[13]</sup>.

Tras los primeros intentos para evitar los problemas asociados a la oxidación de los elementos de elevada afinidad por el oxígeno a través del uso de aleaciones maestras basadas en carburos complejos, el concepto de aleación maestra resurgió a finales de los 90 con las ferroaleaciones finamente molidas de Cr, Mn y Mo patentadas por *Stackpole Ltd* en Canadá y que hoy en día se utilizan con éxito en la producción de aceros pulvimetalúrgicos de elevada resistencia <sup>[14, 15]</sup>.

En 2006 *IPS Steel Powders* desarrolló una nueva aleación maestra base hierro que contiene Mn y Cr y que se fabrica a partir de atomización en keroseno <sup>[16]</sup>. El keroseno previene la oxidación durante el proceso de atomización, y además, hace que las partículas retengan algo de carbono en la superficie durante el proceso de atomización de manera que se forma una fina capa rica en carbono que previene la oxidación del Mn y el Cr. Sin embargo, para promover la difusión del Mn y del Cr, se necesitan elevadas temperaturas en el proceso de sinterización, y para evitar que el centro de las partículas quede sin alear, se hace necesario utilizar un polvo base prealeado con, al menos, un 0.5% de Mo.

A día de hoy, uno de los desarrollos más prometedores es una aleación maestra atomizada en gas basada en una aleación de ferromanganeso y con un alto contenido en carbono <sup>[17, 18]</sup>. Se diseñó con ayuda de un software termodinámico de manera que pudiese formar una fase líquida a las temperaturas normales de sinterización (1120 °C). Además debido a la presencia de Mn en forma de aleación, este presenta una presión de vapor 10 veces inferior a la del Mn puro, de manera que se reducen las pérdidas de Mn durante la sinterización. La aleación maestra, de composición Fe-35Mn-4.4C (% en peso) funde a 1077 °C a través de la reacción eutéctica  $\gamma + M_3C \rightarrow L$ . A pesar de la reducción de la presión de vapor del Mn en aleación, aún se produce cierta sublimación entorno a los 800 °C que resulta beneficiosa ya que promueve la redistribución del Mn en la superficie de las partículas de hierro, y aumenta la profundidad a la que penetran los elementos de aleación.

El alto contenido en carbono ofrece una auto-protección frente a la oxidación durante la atomización, y durante la sinterización. Sin embargo, incluso tras la sinterización a alta temperaturas el Mn se encuentra localmente concentrado en el exterior de las partículas de hierro, y el centro de las partículas queda sin alear.

### c) Aleaciones Maestras con Mn y Si.

El Si como elemento de aleación en los aceros sinterizados se caracteriza por proporcionar un elevado grado de endurecimiento por solución sólida que da lugar a un importante aumento de la resistencia. Además, estabiliza la fase  $\alpha$  del Fe y, puesto que la auto-difusión del Fe en la ferrita es mucho más rápida que en la austenita, la presencia de Si acelera la sinterización dando lugar a una mejora de las propiedades mecánicas. El problema es que la activación de la sinterización en los aceros Fe-Si da lugar a una excesiva contracción de los compactos <sup>[19-23]</sup>. En este sentido, la combinación de Si con Mn resulta muy interesante, ya que el Mn proporciona las siguientes ventajas <sup>[24-27]</sup>:

- Estabiliza la austenita (fcc). La elevada contracción en los sistemas binarios Fe-Si, está directamente relacionada con el efecto estabilizador de la ferrita que proporciona el Si, y puede solucionarse añadiendo elementos, como el Mn, que estabilicen la austenita.
- Aumenta la resistencia del sistema para que las propiedades mecánicas no se vean afectadas al eliminar el alto grado de densificación de los sistemas Fe-Si.
- Presenta una elevada disponibilidad y a un bajo coste.

La combinación óptima de Mn y Si se ha evaluado teniendo en cuenta la variación dimensional y las propiedades mecánicas en diferentes mezclas de ferroaleaciones Fe-Mn y Fe-Si. La cantidad de Mn necesaria para compensar la contracción del Si depende del contenido en Mn, y es aproximadamente: 1%Mn para 1.5%Si, 2%Mn para un 2%Si y 4%Mn para un 2.5%Si. La máxima resistencia se alcanza con un 1.5% Si y entre 3%-4% de Mn. Contenidos superiores de Mn y Si dan lugar a aumentos en la dureza y la resistencia a tracción, pero disminuyen el límite elástico y la deformación a fractura <sup>[24-28]</sup>.



La aleación maestra Fe-41Mn-19Si mezclada con un polvo de hierro atomizado y con grafito hasta obtener la composición óptima 1.4%Si-3.2%Mn-0.4%C y sinterizada a 1250° proporciona una variación dimensional de solo 0,06% y un límite elástico de 1000MPa, combinados con una deformación entorno al 3% <sup>[24-28]</sup>. En la Tabla 1-2 se observan las propiedades mecánicas obtenidas mezclando diferentes aleaciones maestras con un polvo base de hierro y sin ningún tipo de tratamiento térmico. En estas condiciones, los aceros Fe-Mn-Si presentan la mejor combinación de resistencia-ductilidad obtenida mediante el uso de aleaciones maestras.

Se han estudiado diversos métodos de fabricación para producir aleaciones maestras Fe-Mn-Si: Colada+Molienda, Atomización en gas (Ar) e incluso Atomización+Molienda. No se encuentran diferencias significativas entre las propiedades mecánicas de los aceros que contienen aleaciones maestras fabricadas por Colada+ Molienda y Atomización+ Molienda, sin embargo utilizando la aleación maestra fabricada mediante atomización en gas, los aceros presentan propiedades mecánicas significativamente inferiores. Este comportamiento se atribuye a la presencia de óxidos de Mn y de Si en la superficie de los polvos atomizados que pueden llegar a romperse si se añade un proceso de molienda, dando lugar a propiedades similares a las que se obtienen con las aleaciones maestras fabricadas por Colada + Molienda <sup>[29, 30]</sup>.

El uso de atmósferas de hidrógeno resulta altamente beneficioso en la sinterización de aceros Fe-Mn-Si. Las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados en hidrógeno son muy superiores que las obtenidas con atmósferas inertes de Ar e incluso con atmósferas ligeramente reductoras del tipo N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>. Sin embargo, en contra de lo que cabría esperar, el punto de rocío de la atmósfera no parece tener un efecto significativo <sup>[30, 31]</sup>.

Utilizando como polvo base un prealeado con Mo en lugar de polvo de hierro se logra una matriz más resistente y una microestructura más homogénea <sup>[30, 31]</sup>. Sin embargo, no se produce una mejora significativa en las propiedades que merezca el aumento de coste asociado.

Aleación Maestra (Composiciones en % en peso)	Elementos de Aleación	%C (Total)	Sinterización Atm, T, t	Resistencia a Tracción (MPa)	Deformación (%)	Variación Dimensional (%)	Fase Líquida	Ref.
Aleaciones Maestras basadas en carburos								
7%MCM								
Fe-20Mn-20Cr-20Mo-0.7C	4.2	0.05		750	2.5	-		
1%MCM								
Fe-20Mn-20Cr-20Mo-0.7C	0.6			500	4	-	FL	
2%MCM							Transitoria	
Fe-20Mn-20Cr-20Mo-0.7C	1.2		Amoniaco Disociado, 1280 °C	560	3	-	1050-1230°C	[2-5, 10]
4%MCM								
Fe-20Mn-20Cr-20Mo-0.7C	2.4	0.6		650	2	-		
1%MVM								
Fe-20Mn-20Cr-20Mo-0.5C	0.6			520	4.5	-	-	
2%MVM								
Fe-20Mn-20Cr-20Mo-0.5C	1.2			600	4	-	-	
Aleaciones Maestras con Mn								
Fe-35Mn-4.4C	1.5	0.37	N <sub>2</sub> -9H <sub>2</sub> -1CH <sub>4</sub> , 1120 °C, 60min	580	6	~0.2	~1077 °C	[17, 18]
Atomizada en gas (<20 µm)		0.67		740	4.8	~0.2		
Mn-14Ni-14Cu-2Si (<10 µm)	3			703	3.8	-		
Mn-21Ni-7.7Cr-5.8Mo-2.5Si- 1TR-11Fe (<10 µm)	2.5	0.1-0.8	1280 °C	683	3.4	-	900-1200 °C	[32]
Mn-21Ni-7.6Cr-5.7Mo-2Si-1TR- 0.7B-11Fe (<10 µm)	1.5			703	3.1	-		
Aleaciones Maestras con Mn-Si								
Fe-41Mn-19Si	4.6	0.4	H <sub>2</sub> (PR<-30 °C) 1180 °C, 60min H <sub>2</sub> (PR<-30 °C) 1250 °C, 60min	920 1000	2 3	0.1 0.06	~1000 °C	[24-28]
Fe-45-20Si (8.5 µm) Colada + Molienda				900	4.8	-0.16		
Fe-45-20Si (9.5 µm) Atomización + Molienda	4.4	0.35	H <sub>2</sub> (PR=-55 °C) 1200 °C, 90min	876	5.6	-0.03	-	[30]

Tabla 1-2. Propiedades de los aceros sinterizados fabricados a partir de mezclas de un polvo base de hierro.

## II Aleaciones Maestras diseñadas para formar Fase Líquida.

Una de las ventajas del uso de aleaciones maestras es que su composición puede diseñarse de forma que presente una temperatura de fusión por debajo de las temperaturas comunes de sinterización con el fin de activar el proceso mediante la formación de una fase líquida. De esta manera se puede generar una cantidad controlada de líquido que promueva los procesos de difusión y que distribuya homogéneamente los elementos de aleación en el compacto.

En la Tabla 1-3 se recogen algunos de los sistemas de aleación maestra que se han diseñado expresamente para proporcionar una fase líquida que mejore las propiedades de los aceros sinterizados. Se han dividido en cuatro familias distintas en función del elemento mayoritario de la aleación maestra ó del elemento que le proporciona las propiedades más características.

### a) Aleaciones maestras base Cu.

La característica principal del cobre líquido es su capacidad para penetrar en el interior de las partículas de hierro a través del borde de grano. De esta forma se consigue que la fase líquida no solo cubra la superficie de las partículas de hierro sino que también penetre hacia el interior de las partículas a través del borde de grano. Esto hace que disminuyan las distancias de difusión necesarias para homogeneizar los elementos de aleación.

Las aleaciones maestras con un elevado contenido en cobre (como la 50Cu-50Mn<sup>[33, 34]</sup> y 88Cu-9Si-3Mn<sup>[35]</sup>), se caracterizan por presentar ventajas propias del uso del Cu. Al fundir la aleación maestra, la fase líquida penetra en el interior de las partículas a través de los bordes de grano, y a partir de ahí, la homogenización tiene lugar por difusión en volumen. La difusión en volumen del Cu en la austenita es muy lenta, la del Mn es más alta y la del Si es considerablemente mayor. De esta forma, los granos de hierro presentaran finalmente una composición más alta en los elementos de aleación que acompañan al Cu, que actúa como vehículo para introducirlas rápidamente en el interior de las partículas de hierro a través del borde de grano.

El tamaño de grano austenítico es un parámetro importante porque determina la distancia de difusión necesaria en la etapa más lenta de la homogeneización, la difusión en volumen. Utilizando aleaciones maestras base Cu se observa que el crecimiento de grano de la austenita se frena cuando los bordes de grano se encuentran saturados con fase líquida. En estas condiciones, un aumento en la temperatura no produce un crecimiento del tamaño de grano austenítico. Según esto, si el punto de fusión de la aleación maestra está cerca de la temperatura de transición de ferrita a austenita, es posible frenar el crecimiento de grano de la austenita. Para esto, al menos uno de los elementos de aleación maestra debe tener la capacidad de penetrar rápidamente en los bordes de grano.

### b) Aleaciones maestras base Mn.

El ejemplo más reciente de una aleación maestra diseñada para introducir Mn a través de una fase líquida es la composición diseñada por *Castro et al.* <sup>[17, 18]</sup> que se describe en el apartado anterior.

Anteriormente, en 1996, *Mokarski et al.* <sup>[32, 36-38]</sup> realizan un estudio sistemático de sistemas de aleación base Mn para encontrar composiciones que formen una fase líquida a temperaturas bajas y que proporcionen un rango de fusión estrecho. El objetivo de estos estudios es, por un lado introducir elementos que aumenten la templabilidad de los aceros a un bajo coste, y por otro, maximizar la eficiencia en el uso de los elementos de aleación a través de una distribución homogénea en las partículas de polvo base. Las composiciones estudiadas pertenecen a dos grupos:

- Mn-Ni-Cr-Mo-Fe
- Mn-Ni-Cu

El líquido formado con estas aleaciones disuelve grandes cantidades de hierro, lo que permite proteger a los elementos de aleación de la oxidación <sup>[39]</sup>. Además, se observa que la adición de Si ó tierras raras en cualquiera de los sistemas de aleación da lugar a microestructuras más homogéneas, y a una mayor eficiencia de los elementos de aleación. Esta mejora se debe por un lado a que la presencia de estos elementos potencia la difusión, y por otro lado al mejor mojado de la fase líquida y a la eliminación de las barreras de óxidos (ya que se considera que estos elementos atrapan el oxígeno) <sup>[32, 36-38]</sup>.

### c) Aleaciones maestras con Boro.

El boro activa la sinterización en sistemas base hierro debido a la formación de una fase líquida a  $\sim 1177^{\circ}\text{C}$  que ocurre a través de la reacción  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{L}$ .

Solo con pequeñas adiciones de boro se pueden conseguir densidades relativas en torno al 95-100%. La fase líquida que se forma es de carácter permanente, aparece a bajas temperaturas y tiene buenas propiedades de mojado <sup>[40]</sup>.

El boro suele añadirse como ferroboro ó como boro elemental Al introducirlo en forma de aleación maestra Fe-B-C el eutéctico de este sistema se encuentra a  $1097^{\circ}\text{C}$  y ocurre a través de la reacción  $\gamma(\text{Fe}) + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Fe}_3(\text{BC}) \rightarrow \text{L}$ .

La presencia simultánea de B y Mo que se consigue mezclado la aleación maestra con un polvo base prealeado con Mo, resulta muy beneficiosa porque se forma una segunda reacción eutéctica. El Mo del polvo base difunde hacia la aleación maestra y a su vez el B y C de la aleación maestra difunden hacia el polvo base. Se forma una capa de carburos y boruros en la intercara. La presencia de  $\text{Fe}_3\text{C}$  en la aleación maestra, junto con la formación de boruros  $\text{Mo}_2\text{B}$ , da lugar a la reacción eutéctica:  $\gamma(\text{Fe}) + \text{Mo}_2\text{B} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{L}$  que ocurre a  $1085^{\circ}\text{C}$ . El nuevo líquido formado también contribuye en la densificación <sup>[41, 42]</sup>.

A pesar de las elevadas densificaciones, los aceros que contienen boro presentan propiedades mecánicas relativamente pobres, en concreto en cuanto a ductilidad <sup>[41, 43, 44]</sup>.

Estudios recientes con aleaciones maestras B-Fe-Si-Mn-Ni específicamente diseñadas para formar una fase líquida con buenas propiedades de mojado y con una combinación de solubilidades entre fases apropiada, han dado mejores resultados. Se obtienen elevados valores de resistencia tracción ( $\sim 1200$  MPa) sin detrimento de la ductilidad (deformación  $\sim 5$  %). Se produce un fenómeno de esferoidización de los óxidos que da lugar a superficies limpias a partir de las que se forman cuellos de sinterización fuertes. Las elevadas densificaciones combinadas con buenas propiedades mecánicas resultan interesantes, pero las variaciones dimensionales debidas al alto grado de densificación son aún excesivas<sup>[28, 45]</sup>.

#### d) Aleaciones maestras con Fósforo.

Al sinterizar aleaciones Fe-P se forma una fase líquida aproximadamente a  $1050$  °C por la reacción eutéctica entre el Fe y el  $\text{Fe}_3\text{P}$ , que da lugar a elevadas densificaciones. Para conseguir la cantidad de fase líquida óptima para que se produzca la densificación ( $\sim 20$  % en peso<sup>[46]</sup>) se introduce carbono al sistema para reducir la temperatura de fusión.

Sin embargo, la presencia simultánea de P y C aumenta el riesgo de que se formen fases fragilizantes ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ) en el borde de grano. La presencia de C estabiliza la austenita y ralentiza la difusión del P en el Fe. Además, como ocurren procesos de solubilización - reprecipitación el perfil de concentración cambia, y el apilamiento de P en el frente líquido favorece la formación de  $\text{Fe}_3\text{P}$ , que evita que el fósforo difunda en los granos sólidos.

Para evitarlo se introduce el P en forma de aleación maestra Fe-P-C de bajo punto de fusión. El carbono se utiliza solo para favorecer la formación de fase líquida inicial. Después se utiliza una atmósfera decarburizadora que permita eliminar el carbono cuando aún está en fase líquida. La temperatura de *solidus* en el sistema Fe-P-C aumenta a medida que se elimina C por decarburización. En sistemas Fe-P-C-Cu, la presencia de cobre ayuda a mantener la fase líquida a pesar de la pérdida de carbono. Este método requiere del uso de un tratamiento de post-sinterizado ó de un cambio de atmósfera en un momento determinado de la sinterización<sup>[46-49]</sup>.

Se consiguen densidades en torno al 95 % y la ausencia de fases fragilizantes en borde de grano da lugar a resistencias 550 MPa combinadas con deformaciones  $\sim 4$  %<sup>[48]</sup>.

Aleación Maestra	Características	Efecto	Ref.
Aleaciones Maestras con Cu			
50Cu-50Mn Colada + Molienda	(890 °C, 940 °C) <75 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>La FL penetra rápidamente en borde de grano. Después, el Mn difunde más rápido que el Cu hacia el interior del grano.</li><li>El crecimiento de grano de la austenita se frena porque el borde de grano se satura en FL.</li></ul>	[33, 34]
88Cu-3Mn-9Si Colada + Molienda	(780 °C, 1020 °C) 1-8 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>Elevadas densificaciones (~99%).</li><li>Las partículas de hierro disuelven la mayoría del Si, y cantidades limitadas de Mn y Cu.</li><li>Sinterizando a 1150 °C, la microestructura final contiene partículas de hierro aleadas con Si, en una matriz dúctil de Cu.</li></ul>	[35]
Aleaciones Maestras con Mn			
Mn-30Ni-15Cr-5Mo-10Fe Atomización en N <sub>2</sub>	(999 °C, 1171 °C) <75 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>El líquido dissolve grandes cantidades de hierro, lo que permite proteger a los elementos de aleación de la oxidación.</li></ul>	[32, 36-39]
Mn-25Ni-11Mo-19Fe Atomización en N <sub>2</sub>	(1166 °C, 1204 °C) <75 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>La penetración en los bordes de grano de las partículas de hierro facilita la incorporación de los elementos de aleación ya que disminuye las distancias de difusión.</li></ul>	
Mn-18Ni-3Cr-8Mo-14Fe-2Si Atomización en N <sub>2</sub>	(943 °C, 1129 °C) <75 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>Tras un proceso de Sinterización + Forja + Temple + Revenido, se obtienen resistencias mecánicas alrededor de los 820MPa, combinadas con deformaciones del 24-26%. (En mezclas de Polvo de hierro+2.5%Aleación Maestra+0.3C)</li></ul>	
Fe-35Mn- 4,4C Atomización en gas	(1077 °C, 1120 °C) <20 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>La menor presión de vapor del Mn al introducirlo en forma de aleación maestra reduce las excesivas pérdidas de Mn.</li><li>La presión de vapor es suficiente para promover la difusión en fase vapor y la redistribución del Mn en la superficie de las partículas de hierro.</li><li>El alto contenido en carbono ofrece una auto-protección frente a la oxidación.</li></ul>	[17, 18]
Aleaciones Maestras con Boro			
Fe-3.35B-3.94C Colada + Molienda	~1187 °C <25 µm Fe, Fe <sub>2</sub> B, Fe <sub>3</sub> (BC)	<ul style="list-style-type: none"><li>La FL se forma a través de la reacción eutéctica <math>\gamma(\text{Fe})+\text{Fe}_2\text{B}+\text{Fe}_3(\text{BC})\rightarrow\text{L}</math> (1097 °C, Fe-3.24B-1.25C)</li><li>La AM maestra se mezcla con un polvo prealeado Fe-Mo. El Mo del polvo base difunde hacia la AM y forma una capa de carburos y boruros.</li></ul>	[41, 42]
Fe-1.75B-4.37C Colada + Molienda	~1175 °C <25 µm Fe, Fe <sub>3</sub> (BC), Fe <sub>2</sub> B	<ul style="list-style-type: none"><li>La presencia de Fe<sub>3</sub>C en la AM, junto con la formación de boruros Mo<sub>2</sub>B, da lugar a una segunda reacción eutéctica: <math>\gamma(\text{Fe})+\text{Mo}_2\text{B}+\text{Fe}_3\text{C}\rightarrow\text{L}</math> que ocurre a 1085 °C. Se forma un nuevo líquido que también contribuye en la densificación.</li><li>Al aumentar el contenido en C disminuye la temperatura de formación de la FL.</li></ul>	
B-Fe-Si-Mn-Ni Atomizada	1-30 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>Elevadas densificaciones y desarrollo de cuellos de sinterización fuertes (esferoidización de los óxidos).</li><li>Se obtienen elevados valores de resistencia a tracción (~1200MPa) sin detrimento de la ductilidad (deformación ~5%)</li><li>Contracción elevada y heterogénea de los compactos.</li></ul>	[45, 50]
Aleaciones Maestras con Fósforo			
Fe-P-C Atomizada en agua	<45 µm	<ul style="list-style-type: none"><li>Elevadas densificaciones.</li><li>Se evita la formación de precipitados fragilizantes (Fe<sub>3</sub>P) mediante el control de la distribución del P y el C.</li><li>El control se basa en el uso de aleaciones maestras, combinado con la eliminación del C por la porosidad abierta y la decarburización de la FL.</li></ul>	[46-49]

Tabla 1-3. Características de las aleaciones maestras formadoras de fase líquida: composición, procesado, tamaño de partícula utilizado, temperaturas de *solidus* y *liquidus* (T<sub>S</sub>, T<sub>L</sub>), fases presentes, y efecto de la fase líquida en la sinterización.

## 1.2 Parámetros Cinéticos y Termodinámicos de la Sinterización en Fase Líquida.

La sinterización en fase líquida tiene lugar cuando, durante la etapa de sinterización, aparece una fase líquida que coexiste con las partículas sólidas. La presencia de esta fase líquida acelera los procesos de transferencia de masa y además puede actuar como vehículo para distribuir homogéneamente los elementos de aleación.

En la mayoría de los casos se utiliza una *mezcla de polvos* de diferente composición química, de manera que el líquido puede aparecer como consecuencia de la fusión de uno de los componentes de la mezcla ó de la formación de un eutéctico en los puntos de contacto entre ambos. Alternativamente a la mezcla de polvos, puede utilizarse *un único polvo prealeado* que durante la sinterización se calienta a una temperatura intermedia entre la de *solidus* y la de *liquidus* dando lugar a una fusión parcial (*sinterización supersólidos*).

La fase líquida puede estar presente durante toda la etapa de sinterización (*fase líquida permanente*) ó solo durante un determinado periodo de tiempo (*fase líquida transitoria*), dependiendo de la solubilidad entre líquido y las partículas sólidas. En sistemas no miscibles la fase líquida será siempre permanente, sin embargo, cuando exista solubilidad entre el sólido y el líquido, se podrá formar una fase líquida permanente ó transitoria en función de si la cantidad de fase líquida disponible excede ó no los límites de solubilidad. Pero además de la termodinámica, los aspectos cinéticos también juegan un papel importante. En casos de solubilidad mutua podría darse incluso una sinterización en ausencia de fase líquida si la velocidad de calentamiento es lo suficientemente baja.

En el caso típico de que la fase líquida moje a la fase sólida y además haya un cierto grado de solubilidad entre ambas fases, el proceso tendrá lugar en tres etapas <sup>[51, 52]</sup>:

- En primer lugar el líquido formado se extiende sobre la superficie de las partículas sólidas disolviendo los contactos entre partículas e induciendo un *reapilamiento* debido a las fuerzas capilares en el interior del líquido que favorece la densificación.
- A este proceso se solapa el de la siguiente etapa, la de *solución-reprecipitación*, que es consecuencia de la solubilidad entre ambas fases, y que contribuye a acelerar los fenómenos de difusión en masa.
- Una vez que la fase líquida desaparece, los procesos de *difusión en estado sólido* son los responsables de la densificación final.

La principal ventaja de la sinterización en fase líquida es que acelera los procesos de sinterización ya que la difusión atómica en el líquido es más rápida que la correspondiente a un proceso de difusión en estado sólido. Además, cuando la fase líquida proporciona un buen mojado, la atracción capilar en el interior del líquido da lugar a una rápida densificación del compacto.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que el control de la variación dimensional de los compactos resulta complicado y que es complejo optimizar el proceso debido al gran número de parámetros que entran en juego: la convivencia de tres fases en el interior del compacto (sólido, líquido y vapor), la solubilidad mutua entre las fases, los cambios en la viscosidad y la fluidez del líquido y los gradientes de composición presentes entre ambas fases <sup>[51]</sup>.

De cara a utilizar la fase líquida como vehículo para distribuir adecuadamente los elementos de aleación en el compacto, conviene estudiar los factores que afectan a la extensión del líquido sobre la superficie de las partículas sólidas y en el interior del borde de grano, y a la penetración del líquido en la red de poros del compacto.

En la Tabla 1-4 se recogen las características principales de algunos de los sistemas de aleación tradicionalmente utilizados en la sinterización en fase líquida de aceros de baja aleación.

Sistema	Características
Fe-Cu-(C)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La fase líquida se forma por la fusión de las partículas de Cu (1083 °C). El líquido penetra entre los bordes de grano de las partículas de hierro y las dimensiones del compacto aumentan rápidamente. La presencia de C compensa el hinchamiento producido por el Cu <sup>[53]</sup>.</li> <li>• Tras la formación de la fase líquida queda porosidad secundaria en el lugar en que se encontraban las partículas primitivas de Cu. Esta porosidad secundaria no resulta perjudicial para las propiedades mecánicas siempre que el tamaño de partícula del polvo de Cu sea &lt;40 μm <sup>[54, 55]</sup>.</li> </ul>
Fe-Mo-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El carbono difunde en el Mo y forma carburos Mo<sub>2</sub>C. En la superficie del carburo Mo<sub>2</sub>C se forma un carburo del tipo M<sub>6</sub>C. En los puntos de contacto entre la austenita y el carburo M<sub>6</sub>C ocurre una reacción eutéctica a ~1240 °C <sup>[56-58]</sup>.</li> <li>• La densidad disminuye al formarse la fase líquida como consecuencia de la dilatación que produce la penetración de la fase líquida en bordes de grano <sup>[59]</sup>.</li> <li>• Las propiedades mecánicas mejoran significativamente al sinterizar a temperaturas a las que se forma fase líquida. El aumento más importante se observa en la deformación y en la resistencia a impacto <sup>[59]</sup>.</li> </ul>
Fe-P	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se forma un eutéctico Fe<sub>3</sub>P que funde aproximadamente a 1050 °C. La presencia de esta fase líquida junto con la estabilización de la fase ferrítica que proporciona el P da lugar a elevadas densificaciones y a un redondeamiento de los poros que proporciona una excelente relación resistencia/ductilidad a estos materiales.</li> <li>• El contenido en P está limitado a cantidades ~0.6% para evitar una excesiva contracción y la segregación de P que da lugar a la precipitación de fases fragilizantes (Fe<sub>3</sub>P) en borde de grano <sup>[60]</sup>.</li> </ul>

Tabla 1-4. Sistemas de aleación típicos en la sinterización en fase líquida de aceros de baja aleación <sup>[61]</sup>.

A continuación, se analizan con más detalles algunos de los fenómenos que tienen lugar al formarse una fase líquida durante la sinterización.

## I Mojado y distribución del líquido.

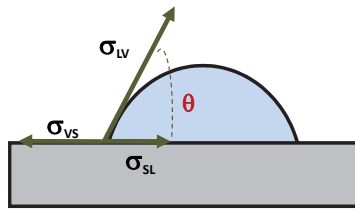
El mojado y la distribución del líquido sobre las superficies de hierro están fundamentalmente afectados por la energía superficial. La energía superficial se define como la energía necesaria para romper enlaces intermoleculares dando lugar a una extensión de la superficie. La energía superficial de un líquido da idea de la resistencia del líquido a aumentar su superficie, es decir, a extenderse.

El equilibrio entre tres fases: sólido, líquido y vapor implica tres energías interfaciales: la energía sólido-líquido  $\sigma_{SL}$ , líquido-vapor  $\sigma_{LV}$  y vapor-sólido  $\sigma_{VS}$ , cada una de las cuales representa la energía necesaria para aumentar una determinada superficie de contacto.



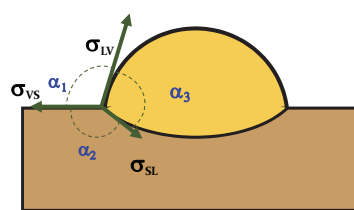
El mojado de una fase líquida sobre una superficie sólida se describe a partir del denominado *ángulo de mojado* ó *ángulo de contacto*  $\theta$  (Fig. 1-2) que depende del equilibrio entre tres energías superficiales ( $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{LV}$ ,  $\sigma_{VS}$ ), según indica la ecuación de Young (eq.1-1) <sup>[62]</sup>. Cuanto menor sea el ángulo de contacto resultante, mayor será la superficie de contacto entre el sólido y el líquido. Se considera que el líquido moja a la fase sólida cuando el ángulo de contacto  $\theta$  es menor de  $90^\circ$  <sup>[52, 63]</sup>.

En caso de que el sólido tenga una cierta solubilidad en el líquido, la superficie sólido-líquido se modifica, y la distribución de energías pasa a ser la de la Fig. 1-3 donde la relación entre los tres ángulos vendrá dada por la ecuación de Smith (eq.1-2) <sup>[62]</sup>. Como se observa en la Fig. 1-3, los procesos de disolución aumentan la superficie de contacto entre el líquido y el sólido.



Ecuación de Young

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cdot \cos\theta \quad \text{eq.1-1}$$



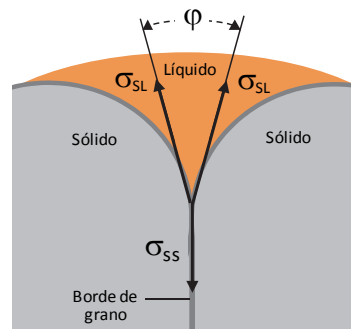
Ecuación de Smith

$$\frac{\sigma_{SL}}{\cos\alpha_1} = \frac{\sigma_{LV}}{\cos\alpha_2} = \frac{\sigma_{VS}}{\cos\alpha_3} \quad \text{eq.1-2}$$

Fig. 1-2. Equilibrio de tensiones superficiales entre tres fases en sistemas no disolutivos.

Fig. 1-3. Equilibrio de tensiones superficiales entre tres fases en sistemas disolutivos.

Las características del mojado de la fase líquida sobre las partículas sólidas definen el comportamiento del líquido durante la sinterización. Cuando la mojabilidad es buena, las fuerzas capilares en el interior del líquido favorecen el apilamiento de las partículas sólidas y con esto la densificación. Por el contrario, un líquido que no moja tenderá a separarse del sólido, provocando una expansión del compacto en verde, y la exudación de la fase líquida hacia fuera del compacto.



$$2 \cdot \sigma_{SL} \cdot \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \sigma_{SS} \quad \text{eq.1-3}$$

Fig. 1-4. Representación esquemática del ángulo diedro.

En los puntos de contacto entre los bordes de grano del sólido y la fase líquida, se forma el llamado *ángulo diedro*  $\phi$  (Fig. 1-4). Asumiendo que los dos granos corresponden al mismo sólido, ambas energías sólido líquido ( $\sigma_{SL}$ ) serán iguales y opuestas a la energía del borde de grano ( $\sigma_{SS}$ ), y el equilibrio vertical de fuerzas proporciona una expresión para el ángulo diedro (eq.1-3).

Si el ratio  $\sigma_{SS}/\sigma_{SL}$  es alto ( $>1.8$ ), el ángulo diedro estará muy próximo a cero y el líquido podrá penetrar en el borde de grano.

Aunque derivan de expresiones diferentes, generalmente se afirma que el ángulo de contacto y el ángulo diedro varían en el mismo sentido, lo que implica que en la mayoría de los casos están mayoritariamente afectados por energía superficial sólido-líquido <sup>[64-67]</sup>. Los fenómenos de disolución hacen que se modifique la composición del líquido y por tanto su energía superficial de forma que el valor de estos ángulos experimenta una evolución durante el proceso de sinterización<sup>[67]</sup>.

Valores bajos del ángulo de contacto y del ángulo diedro facilitan la extensión del líquido sobre la superficie del sólido y la penetración en el interior de las partículas sólidas a través de los bordes de grano, favoreciendo una buena distribución de la fase líquida y maximizando la superficie de contacto entre las fases.

## II Cinética de la Extensión del Líquido sobre las superficies sólidas.

La cinética del movimiento del líquido sobre la superficie sólida y por tanto la evolución del mojado está muy influenciada por los fenómenos que tienen lugar en la intercara. Los estudios de mojado realizados entre distintos sistemas metálicos proporcionan información acerca de la cinética del movimiento del líquido, y resultan útiles de cara a entender los fenómenos que ocurren durante la sinterización en fase líquida <sup>[68]</sup>.

Un sustrato metálico en contacto con un metal líquido puede dar lugar a un sistema *inerte* si no se produce ningún tipo de interacción entre ambos, *reactivo* si el metal líquido y el metal sólido reaccionan químicamente para dar lugar a un compuesto intermetálico, ó *disolutivo* si el metal líquido es capaz de disolver parte de la superficie del sustrato<sup>[68-72]</sup>.

Un mojado reactivo se da por ejemplo en los sistemas Sn-Fe<sup>[73, 74]</sup>, Sn-Cu<sup>[75]</sup>, Al-Fe<sup>[76-78]</sup> ó In-Co<sup>[79]</sup>, en los que las reacciones interfaciales dan lugar a la formación de una capa continua de un compuesto intermetálico que puede mejorar ó no el mojado dependiendo de si la mojabilidad del compuesto intermetálico por el metal líquido es mejor ó peor que la del sustrato metálico. La cinética de los procesos de mojado en estos sistemas está controlada por el más lento de los dos fenómenos que tienen lugar sucesivamente: el transporte por difusión hacia la intercara de las especies que reaccionan, y la cinética de la reacción que tiene lugar entre las especies <sup>[70, 71, 80, 81]</sup>.

Cuando no hay reacción química entre el líquido y el sustrato la interacción entre ambos dependerá de la solubilidad mutua en el rango de temperaturas de estudio. Los sistemas se clasificarán entonces en sistemas disolutivos (Sn-Bi<sup>[80, 82, 83]</sup>, Ag-Cu<sup>[84]</sup>, Si-Cu<sup>[85, 86]</sup>, Au-Sn<sup>[87]</sup>) y no-disolutivos (Ag-Mo, Ag-W)<sup>[88]</sup>.

Estudios basados en el sistema Sn-Bi han mostrado que en general los fenómenos disolutivos mejoran el mojado, aumentando la superficie de contacto entre el sólido y el líquido. Además, en muchos casos, la mojabilidad mejorará como consecuencia de la eliminación de barreras interfaciales que generalmente serán óxidos presentes en la superficie del sustrato<sup>[80, 82, 83]</sup>.

En sistemas no disolutivos, la extensión de la gota sobre el sustrato es normalmente rápida, haciendo que el ángulo de contacto se estabilice en los primeros 10 ms tras la formación del líquido<sup>[78, 89]</sup>. Por el contrario, cuando tiene lugar un proceso de disolución, la extensión de la gota sobre la superficie del sustrato es más lenta, pudiendo durar desde unos pocos segundos hasta varios minutos.

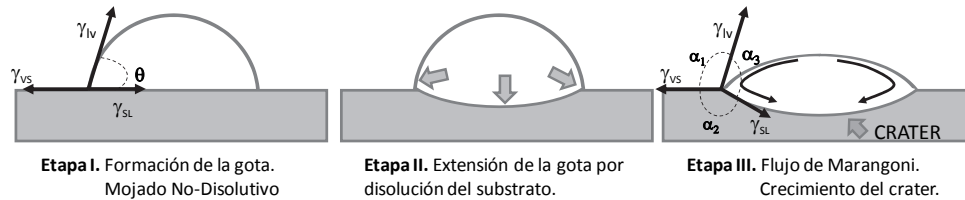


Fig. 1-5. Secuencia de etapas en sistemas con mojado disolutivo.

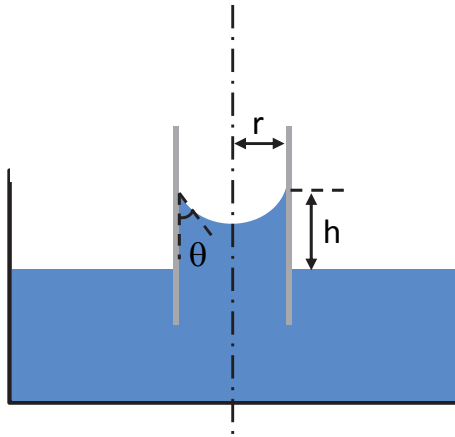
La cinética del mojado en sistemas disolutivos puede describirse a partir de la secuencia de etapas de la Fig. 1-5<sup>[84, 85]</sup>. La primera etapa tiene lugar en los primeros milisegundos, y corresponde con un mojado inicial de carácter no-disolutivo. Al finalizar esta etapa, el líquido ha mojado la superficie del sustrato, pero los fenómenos de disolución aún no han tenido lugar, por lo que la interfaz entre ambos es aún plana. A continuación comienza la segunda etapa que se caracteriza por la disolución del sustrato en el metal líquido. La cinética de esta segunda etapa está determinada por la velocidad a la que la capa de líquido que está en contacto con la superficie del sólido se satura en la composición del sustrato. En esta segunda etapa se forma un cráter en la superficie del sólido que hace que la interfaz líquido-sólido deje de ser plana.

Una vez que el líquido que está en la interfaz se satura, el movimiento del metal líquido desde la parte superior hacia la parte inferior de la gota, y viceversa, hace que cambie la composición del líquido en contacto con el sustrato, favoreciendo los procesos de disolución, y aumentando el tamaño del cráter. En esta tercera etapa, las fuerzas conductoras para que se produzca el movimiento de fluido en el interior de la gota resultan de la combinación de las fuerzas gravitatorias, con los gradientes de tensión superficial entre la parte superior y la parte inferior de la gota, que se deben principalmente a las diferencias en la composición y en la viscosidad del líquido entre ambas zonas. Este fenómeno de movimiento del fluido en el interior de la gota es consecuencia de los llamados flujos de Marangoni<sup>[90, 91]</sup>.

### III Velocidad de Infiltración de líquido en la red de poros.

La infiltración es el proceso por el cual los poros de un compacto en verde metálico se rellenan con un metal líquido por la acción de las *fuerzas capilares*.

Cuando se introduce un capilar muy fino en un líquido que es capaz de mojar su superficie el líquido asciende por el capilar por el fenómeno denominado capilaridad. La altura ( $h$ ) a la que el líquido será capaz de penetrar en el capilar en contra de las fuerzas de la gravedad ( $g$ ), dependerá del ángulo de mojado ( $\theta$ ), del radio del capilar ( $r$ ), de la densidad del líquido ( $\rho$ ) y de la energía superficial sólido-líquido ( $\sigma_{SL}$ ), según la ecuación eq.1-4<sup>[92]</sup> (Fig. 1-6).



$$h = \frac{2 \cdot \sigma_{SL} \cdot \cos\theta}{\rho \cdot g \cdot r} \quad \text{eq.1-4}$$

Fig. 1-6. Ascensión de un líquido como consecuencia del fenómeno de capilaridad.

El fenómeno de capilaridad se acentúa al disminuir el diámetro del tubo, lo cual de cara a la sinterización en fase líquida implica que el líquido fluirá preferentemente hacia las regiones en que el diámetro del poro sea menor. Esto significa que, cuando la fase líquida se forma por la fusión de un componente de la mezcla, el líquido tenderá a fluir hacia los poros adyacentes de menor tamaño, dejando una porosidad secundaria en el lugar en que se encontraba inicialmente la partícula. En este sentido, cuanto menor sea el tamaño de la partícula que forma la fase líquida, menor será el tamaño de la porosidad secundaria y más fácil será que pueda rellenarse posteriormente por capilaridad <sup>[52, 92]</sup>.

La velocidad de infiltración de un líquido en un substrato poroso puede medirse mediante el estudio de la velocidad a la que asciende el metal líquido por un capilar poroso. Para ello se asume que un compacto poroso consiste en un gran número de pequeños capilares, y que la velocidad media de ascenso en los diferentes canales determina el ascenso total en el capilar. Se obtiene así la ecuación eq.1-5 en la que "h" es la altura a la que asciende el líquido en el compacto poroso, "R<sub>c</sub>" el radio medio de los poros, "σ<sub>LV</sub>" la tensión superficial del líquido, "t" el tiempo, "η" la viscosidad del metal líquido y "θ" el ángulo de contacto <sup>[93]</sup>.

$$h = \frac{2}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{R_c \cdot \sigma_{LV} \cdot \cos\theta \cdot t}{2\eta}} \quad \text{eq.1-5}$$

La ecuación eq.1-5 describe la velocidad de infiltración del Cu en el Fe y del Pb en el Cu, sin embargo, en el sistema Ag-Cu, que presenta una elevada solubilidad mutua la velocidad de ascenso es mayor a la que predice la ecuación.

Existen también variaciones de este modelo que presentan diferentes modelizaciones de la velocidad de infiltración incluyendo el efecto de diversos parámetros como la dinámica del proceso de mojado y la influencia de los procesos de disolución ó de las reacciones químicas en las energías interfaciales <sup>[94, 95]</sup>.

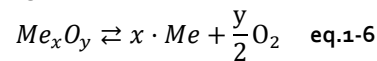
### 1.3 Sinterización de Aceros de Baja Aleación con elementos de elevada afinidad por el oxígeno.

Para entender la problemática derivada de la utilización de elementos de elevada afinidad por el oxígeno, se hace necesario conocer:

- Las bases termodinámicas de los procesos de oxidación/reducción.
- El estado de los polvos de partida utilizados convencionalmente: morfología y composición química de los óxidos superficiales.
- Los procesos de oxidación y reducción que ocurren durante la sinterización.

#### I Termodinámica de los procesos de Oxidación-Reducción.

Cuando las condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno ( $P_{O_2}$ ) son favorables, un óxido metálico puede disociarse siguiendo la reacción de la ecuación eq.1-6.



El diagrama de Ellingham-Richardson (Fig. 1-7) permite conocer las condiciones termodinámicas necesarias para la disociación de diferentes óxidos metálicos. Por ejemplo, en la Fig. 1-7 se observa cómo, para reducir el FeO a Fe en una atmósfera con una presión parcial de oxígeno de  $10^{-20}$ , sería necesario alcanzar una temperatura por encima de los 720 °C.

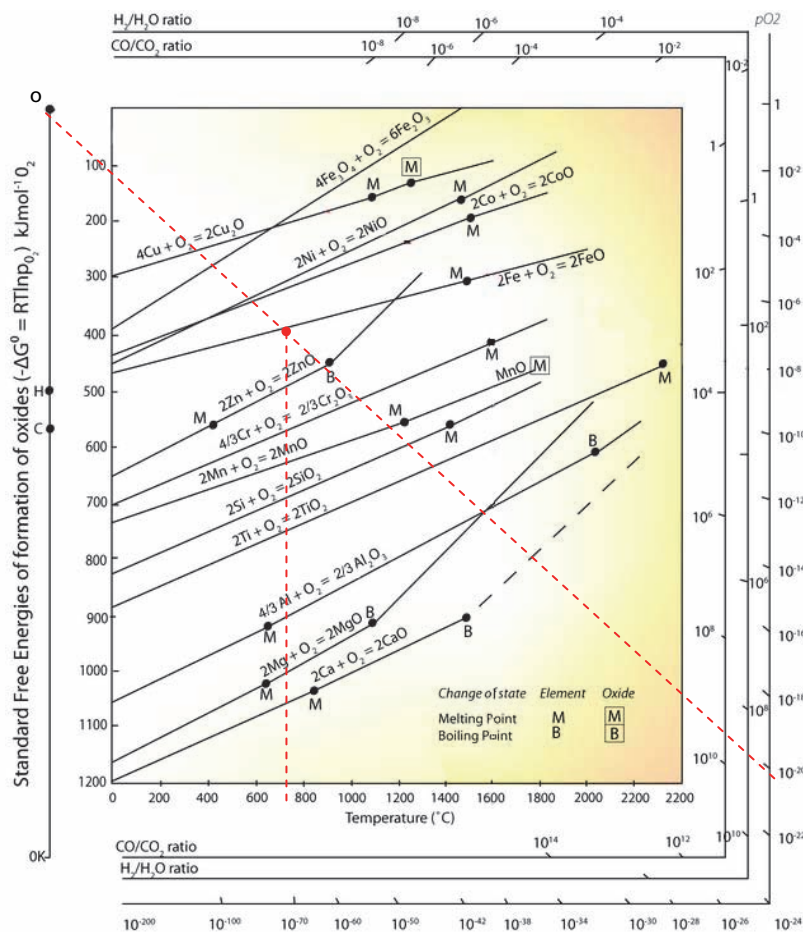


Fig. 1-7. Diagrama de Ellingham-Richardson para diferentes óxidos metálicos [96]. Las líneas rojas representan el cálculo de la temperatura mínima necesaria para reducir el FeO a Fe en una atmósfera con una  $P_{O_2}=10^{-20}$  (~720°C).

La Fig. 1-8 representa la presión parcial de oxígeno frente a la temperatura necesaria para la formación/reducción de diferentes óxidos. Por encima de la curva las condiciones favorecen la formación del óxido, y por debajo la reducción. Como puede verse, las condiciones para la reducción del FeO son menos restrictivas que para la reducción del SiO<sub>2</sub>.

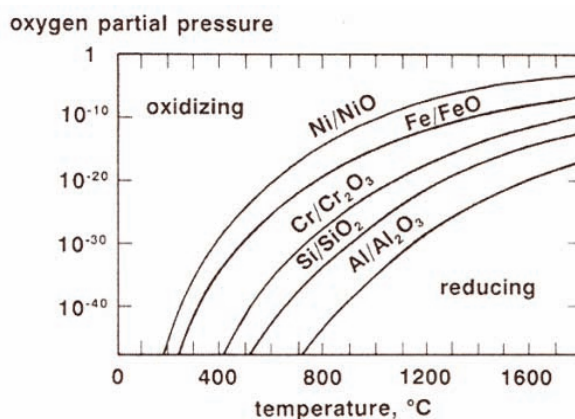
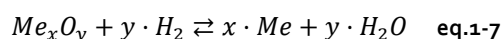
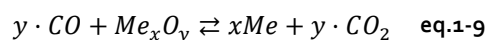
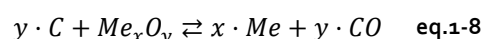


Fig. 1-8. Condiciones de temperatura y presión parcial oxígeno para el equilibrio entre un metal y su óxido en distintos sistemas metálicos. Por encima de la curva las condiciones favorecen la formación del óxido, y por debajo la reducción<sup>[97]</sup>.

En general, los procesos de reducción durante la sinterización de aceros se producen en presencia de agentes reductores como son, por ejemplo, el hidrógeno y el carbono. En una atmósfera de hidrógeno, la reducción de los óxidos ocurre según la ecuación eq.1-7. La viabilidad termodinámica de esta reacción depende de la relación de presiones parciales de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y de la temperatura. En la Fig. 1-9 se muestran las condiciones necesarias para reducir diferentes óxidos utilizando el hidrógeno como agente reductor.



La reducción de los óxidos metálicos por reacción con el carbono se denomina *reducción carbotérmica*. La reducción carbotérmica puede suceder por reacción directa con el carbono según la *reacción carbotérmica directa* (eq.1-8) ó por reacción con el monóxido de carbono según la *reacción carbotérmica indirecta* (eq.1-9).



La reacción carbotérmica directa implica la reducción en los puntos de contacto del óxido con las partículas de grafito. Este mecanismo es bastante improbable ya que los puntos de contacto directo entre el grafito y el polvo base son limitados. Una vez que se genera el monóxido de carbono, se activa la reacción carbotérmica indirecta en la que el agente reductor es el CO. Esta reacción es mucho más probable que la reacción carbotérmica directa y mucho más intensa ya que ocurre en fase gaseosa.

La Fig. 1-10 indica la relación de presiones parciales P<sub>CO</sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> y las temperaturas favorables para la reducción de distintos tipos de óxidos a partir de la reacción de la ecuación eq.1-9.

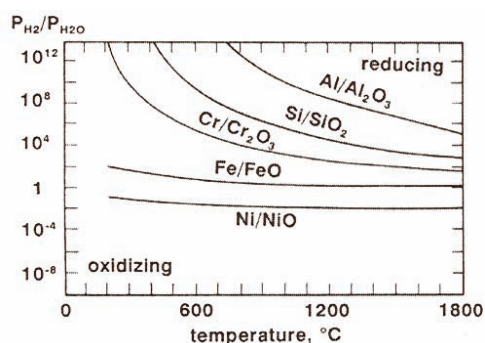


Fig. 1-9. Relación entre la presión parcial de  $H_2$  y de  $H_2O$  frente a la temperatura, para el equilibrio de diferentes metales y sus respectivos óxidos<sup>[97]</sup>.

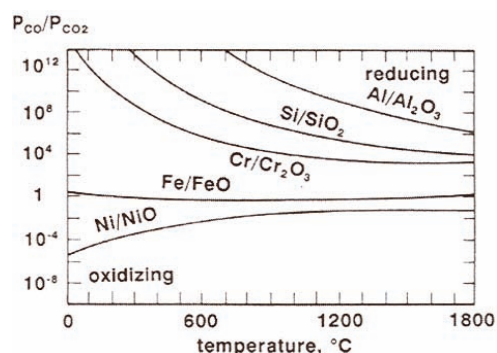


Fig. 1-10. Relación entre la presión parcial de  $CO$  y de  $CO_2$  frente a la temperatura, para el equilibrio de diferentes metales y sus respectivos óxidos<sup>[97]</sup>.

Pero la presencia de  $CO$  en la atmósfera no siempre es termodinámicamente probable ya que, como indica el diagrama de Ellingham, a bajas temperaturas las reacciones más favorecidas termodinámicamente son las de oxidación del  $C$  y del  $CO$  a  $CO_2$ .

La intersección en el diagrama de Ellingham de las tres reacciones del carbono representa el llamado *Equilibrio de Boudouard*. A temperaturas inferiores a la del Equilibrio de Boudouard el  $C$  se oxida formando  $CO_2$  según la ecuación eq.1-10, mientras que a temperaturas superiores se oxidará para formar  $CO$  según la ecuación eq.1-11 y la reacción de la eq.1-10 ocurrirá en sentido inverso. La combinación de las ecuaciones eq.1-10 y eq.1-11 da como resultado la ecuación eq.1-12 que representa el denominado Equilibrio de Boudouard (punto "A" de la Fig. 1-11). Por encima de la temperatura de equilibrio, la reacción de la ecuación eq.1-12 transcurre hacia la derecha, y a temperaturas inferiores hacia la izquierda.

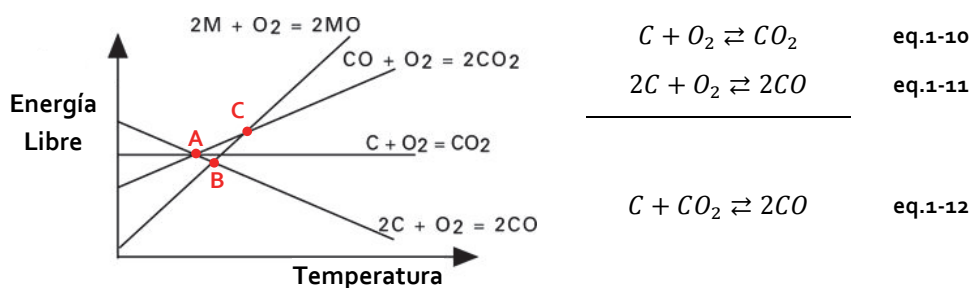


Fig. 1-11. Energía libre de las reacciones de oxidación del  $C$  y  $CO$  frente a la temperatura. El punto "A" representa el Equilibrio de Boudouard. "B" y "C" representan los puntos de equilibrio para la Oxidación / Reducción de un óxido metálico  $MO$  según eq.1-8 y eq.1-9 respectivamente.

El punto "B" de la Fig. 1-11 indica la temperatura a partir de la cual la reducción de un determinado óxido metálico  $MO$  es viable por reacción con el carbono según la reacción carbotérmica directa de la eq.1-8. El punto "C" es el punto de equilibrio para la reducción carbotérmica inversa con  $CO$  por la eq.1-9.



## II Morfología de los óxidos presentes en la superficie del polvo de partida.

La superficie del polvo metálico utilizado en los procesos pulvimetalúrgicos presenta siempre un cierto grado de oxidación que es consecuencia tanto del proceso de fabricación como de la manipulación y almacenamiento posterior.

El estudio de la morfología y distribución de los óxidos presentes en la superficie del polvo es de gran importancia porque su presencia puede inhibir el comienzo de la sinterización y retrasar la formación de cuellos entre las partículas metálicas, por suponer una barrera para la difusión.

La superficie de los polvos metálicos se estudia generalmente combinando técnicas de análisis superficial con técnicas de microscopía, de manera que puede conocerse tanto la composición química de la superficie, como la distribución espacial de los óxidos. Algunos de los resultados obtenidos al estudiar la superficie de distintos polvos fabricados a partir de aleaciones base hierro se recogen en la Tabla 1-5.

En general todos los autores coinciden en señalar que la superficie de los polvos de aleaciones férreas tiene una composición química heterogénea que consiste en una fina capa de óxido de hierro, en la que se encuentran embebidas partículas de óxidos de mayor tamaño (Fig. 1-12). Estas partículas de óxido aparecen como consecuencia de la oxidación selectiva de los elementos de elevada afinidad por el oxígeno (Cr, Mn, y Si) en la superficie del polvo <sup>[98-110]</sup>. Esta distribución de los óxidos es idéntica a la observada, fuera del ámbito de la pulvimetalurgia, en análisis superficiales realizados sobre laminados de acero tratados térmicamente en atmósferas de hidrógeno <sup>[111]</sup>.

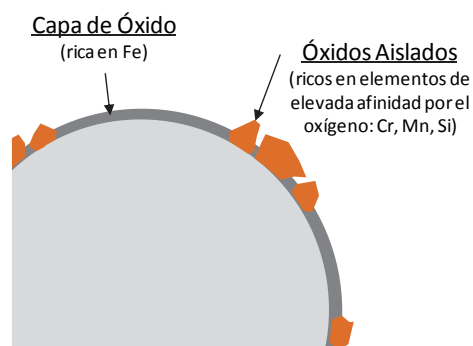


Fig. 1-12. Morfología de los óxidos presentes en la superficie de polvos base hierro.

La morfología de los óxidos superficiales que presentan los polvos base hierro reduce su impacto en las propiedades del sinterizado. La capa de óxido de hierro, que cubre la mayor parte de la superficie, puede fragmentarse durante el proceso de compactación. Además este óxido de hierro es fácilmente reducible durante la etapa de calentamiento antes de alcanzar la temperatura de sinterización. De esta forma, a pesar de la presencia de óxidos de elevada estabilidad en la superficie del polvo, si la mayor parte de los contactos entre partículas se dan en zonas cubiertas por la capa de óxido de hierro, la formación de cuellos de sinterización aún será viable <sup>[105]</sup>.

Estudios realizados en polvos de acero inoxidable indican una influencia significativa del tamaño de partícula del polvo en el espesor de la capa de óxido superficial. El mayor contenido de oxígeno en el polvo de mayor tamaño de partícula viene acompañado de un mayor espesor de la capa de óxido superficial, que se atribuye a la menor velocidad de enfriamiento de las partículas de polvo más grandes.

Sin embargo, en los polvos de hierro prealeado atomizados en agua, a los que se aplica un tratamiento térmico en hidrógeno para reducir los óxidos formados durante la atomización, no se observa una influencia significativa del tamaño de partícula en el contenido de óxidos.



Los polvos de Fe-Mo presentan una capa de óxido de hierro de mayor grosor que la de los prealeados Fe-Cr-Mo. Además, contienen una mayor cantidad de partículas de óxidos estables en la superficie cuyo tamaño medio es también mayor<sup>[102-105]</sup>. Esto se debe a que, a pesar de no presentar Cr en su composición, los polvos de hierro prealeados con Mo presentan una mayor cantidad de Mn y Si.

Tipo de Polvo	Morfología de los óxidos superficiales	Ref.
Inox. martensítico Atomizado en gas	Partículas de óxidos de Cr y Mn de un grosor en torno a los 13nm, rodeadas de una fina capa de óxido de hierro de ~3nm.	[98]
Inoxidable 410L Atomizado en agua	Partículas de óxidos de Cr, Si y Mn ~ 100nm de grosor. Capa de óxido de hierro ~3-4 nm.	[105]
Prealeado Fe-1.5Mo Atomizado en agua	Partículas de óxidos de Si y Mn >200nm de grosor. Capa de óxido de hierro ~7-9 nm.	[102, 104]
Prealeados Fe-Cr-Mo Atomizados en agua - Fe-1.5Cr-0.2Mo - Fe-3Cr-0.5Mo	Partículas de óxidos complejos de Cr, Si y Mn de dos tipos: • Partículas esféricas de <200nm de grosor. • Aglomerados de partículas de óxidos con morfología irregular (poco frecuentes). Capa de óxido de hierro ~6-7 nm.	[102-107]
Prealeados Fe-Mn Atomizados en agua - Fe-0.3Mn - Fe-0.8Mn-0.14Cr - Fe-1.2Mn-0.26Cr - Fe-1.8Mn	El 90% de la superficie está cubierto de una capa de óxido de hierro ~6-7 nm. El grosor de esta capa disminuye al aumentar el contenido en Mn. Partículas de óxidos estables en la superficie. Se encuentran óxidos simples del tipo (Fe,Mn,Cr) <sub>x</sub> O <sub>y</sub> y óxidos mixtos tipo espinela: FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MnFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y (Fe,Cr,Mn)SiO <sub>3</sub> . El grosor de las partículas de óxido varía entre 12-15nm y su tamaño está entre 30-300nm. Al aumentar el contenido en Mn aumenta el grosor, pero disminuyen en número. La superficie cubierta por partículas de óxidos no varía al aumentar el Mn.	[108-110]

**Tabla 1-5. Morfología de los óxidos superficiales en polvos fabricados a partir de aleaciones base hierro.**

Los estudios superficiales realizados con polvos prealeados con Mn revelan que el 90% de la superficie inicial del polvo está cubierta por una capa de óxido de hierro fácilmente reducible. El grosor de esta capa de óxido disminuye al aumentar el contenido de Mn en el polvo. Por contra, la superficie cubierta por partículas de óxidos estables aumenta linealmente con el contenido en Mn (de 7.5% a 10.5%), ya que, a pesar de disminuir en número, el tamaño de dichas inclusiones de óxidos aumenta. Se observa que el grosor de las partículas de óxidos estables aumenta también de manera lineal con el contenido en Mn, y varía entre 12 y 15 nm<sup>[108-110]</sup>.

Combinando diferentes técnicas de análisis superficial, microscopía y análisis térmico, con el estudio de la estabilidad de diferentes tipos de óxidos se observa que las partículas presentes en la superficie de los polvos prealeados no solo presentan estequiometría de óxidos simples tipo M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, sino también de óxidos mixtos de tipo espinela como FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y (Fe,Cr,Mn)SiO<sub>3</sub><sup>[108-110]</sup>.

### III Procesos de Oxidación/Reducción en la sinterización de aceros.

Los óxidos presentes en el polvo de partida pueden reducirse durante la sinterización debido al aumento del poder reductor de las diferentes atmósferas con la temperatura.

El estudio de los procesos de reducción/oxidación que tienen lugar durante la sinterización de aceros se realiza generalmente combinando técnicas de análisis térmico como la termogravimetría (que permite detectar pérdidas/ganancias de peso que indique un proceso de reducción/oxidación), con técnicas de espectrometría de masas, que permiten analizar la evolución de los gases presentes en la atmósfera. De esta forma pueden conocerse tanto los rangos de temperatura en los que tienen lugar los procesos de reducción, como los agentes reductores implicados de cada una de las etapas de reducción <sup>[112-114]</sup>. En la Tabla 1-6 se indican las etapas de reducción registradas en estudios realizados con polvos de hierro atomizado y polvos prealeados Fe-Cr mezclados con grafito y sinterizados en atmósfera de Ar ó de H<sub>2</sub>.

Sistema	Atm.	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Ref.
		T(°C)	Ag.Red	T(°C)	Ag.Red	T(°C)	Ag.Red	
Fe-C	Ar	700-800	C/CO	950-1150	C/CO	-	-	[114-117]
Fe-Mo-C	H <sub>2</sub>	400	H <sub>2</sub>	950-1150	C/CO	-	-	
Fe-Cr-Mo-C	Ar	-	C/CO	1000	C/CO	1250	C/CO	[115]
	H <sub>2</sub>	400	H <sub>2</sub>	1000	C/CO	1250	C/CO	
Fe-Mn-C	Ar	600-700	C/CO	~1000	C/CO	1100-1300	C/CO	[109, 110, 118, 119]
Fe-Mn-C-Cr	H <sub>2</sub>	400	H <sub>2</sub>	1000-1100	C/CO	~1250	C/CO	[118]

Tabla 1-6 Etapas de reducción en la sinterización de polvos de hierro, prealeados Fe-Mo y polvos prealeados Fe-Cr-Mo mezclados con grafito y sinterizados en atmósfera de Ar ó H<sub>2</sub>. Se indica la temperatura y el agente reductor implicado en cada etapa de reducción.

#### a) Sinterización en ausencia de elementos de elevada afinidad por el oxígeno.

Quando se sinteriza en atmósfera inerte (Ar, He, N<sub>2</sub>, vacío) el único agente reductor disponible es el carbono introducido en el compacto en forma de grafito. La sinterización de mezclas Fe-C y Fe-Mo-C en Ar ocurre en dos etapas, la primera alrededor de los 700-800 °C y la segunda entorno a los 950-1150 °C (Tabla 1-6).

La primera etapa corresponde a la reducción de la capa de óxido de hierro de la superficie del polvo, y la segunda a la reducción de los óxidos internos. Esta última ocurre a temperaturas más altas porque requiere de un proceso de difusión hasta la superficie. Ambas etapas están marcadas por la generación de CO, lo que indica que se trata de una reducción carbotérmica.

Sin embargo, al sinterizar en una atmósfera reductora de H<sub>2</sub>, la primera etapa de reducción se produce a 400 °C y el agente reductor resulta ser el H<sub>2</sub> (se sabe porque se genera H<sub>2</sub>O). La formación de CO detectada anteriormente a 700-800 °C desaparece casi por completo ya que en este caso la reducción de los óxidos superficiales está teniendo lugar a través de la reacción con el H<sub>2</sub> de la atmósfera.

Los óxidos internos, sin embargo, se eliminan en una segunda etapa que también ocurre entre 950-1150 °C y en la que el agente reductor es nuevamente el carbono. Esto demuestra que, a temperaturas elevadas, el carbono es el agente reductor más efectivo, incluso en presencia de H<sub>2</sub>.

Este hecho se explica a través del diagrama de Ellingham-Richardson. A bajas temperaturas la energía libre de formación del  $H_2O$  es más negativa que la del  $CO$  ó el  $CO_2$ . Sin embargo, como la línea que representa la reacción de formación del  $CO$  tiene pendiente negativa, a altas temperaturas la energía libre de formación del  $CO$  será siempre inferior a la de formación del  $H_2O$ , y el poder reductor del carbono excederá al del  $H_2$ .

Todos los procesos de reducción ocurren a temperaturas inferiores a las de sinterización, de manera que, en ambos tipos de atmósferas la reducción de óxidos tendrá lugar inadvertidamente durante el ciclo de sinterización. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la reducción carbotérmica implica una pérdida de carbono que ocurrirá en ambos tipos de atmósfera ya que la reducción de los óxidos internos siempre tiene lugar por la reacción con el carbono. Aun así, esta pérdida será inferior cuando se sinterice en  $H_2$ , porque la reducción de los óxidos superficiales no consume carbono.

#### **b) Sinterización de aceros que contienen elementos de elevada afinidad por el oxígeno.**

En la sinterización en atmósfera inerte de polvos prealeados que contienen Cr se observa que el pico de reducción a 700 °C desaparece y, en su lugar, aparece un pico que indica una primera etapa de reducción en torno a los 1000 °C (Tabla 1-6). La segunda etapa de reducción también aparece desplazada, y, en este caso, tiene lugar a temperaturas alrededor de 1250 °C.

La sinterización en  $H_2$ , proporciona una primera etapa de reducción que tiene lugar a 400 °C y en la que el agente reductor es el  $H_2$ . Además se observa un pico doble de  $CO$  a 1000-1250 °C similar al obtenido en atmósfera inerte. A pesar de que parte de la reducción de óxidos superficiales tiene lugar por reacción con el  $H_2$  a 400 °C, una parte importante se reduce también por la reacción carbotérmica a 1000 °C.

El hecho de que la primera etapa de reducción en  $H_2$  tenga lugar a la misma temperatura que en el caso de los polvos de Fe (400 °C), indica que el óxido que se está reduciendo es también un óxido de hierro. Esto concuerda con los estudios realizados sobre la superficie de los polvos prealeados de Cr, en los que se indica que la mayor parte de la superficie está cubierta por una capa de óxido de hierro.

Al sinterizar en Ar, sin embargo, no se observa la etapa de reducción a 700 °C propia de la reducción de óxidos de hierro. Esto indica que en el rango de temperaturas entre los 400 y los 700 °C el óxido de hierro que cubre la superficie podría transformarse en otro óxido de mayor estabilidad ( $Cr_2O_3$  ó  $FeCr_2O_4$ )<sup>[115]</sup>.

La sinterización de polvos prealeados que contienen Mn (Fe-Mn ó Fe-Mn-Cr) presenta algunas peculiaridades con respecto a los prealeados de Cr.

Sinterizando este tipo de polvo prealeado en atmósfera inerte, se identifican tres etapas de reducción.

En primer lugar, en torno a 600-700 se reduce la capa de óxido de hierro superficial en contacto con el grafito. Cuanto mayor es el contenido de Mn en el polvo prealeado, se observa que esta etapa se desplaza hacia temperaturas más altas a la vez que pierde intensidad. Esto se atribuye a que el grosor de la capa superficial de hierro disminuye al aumentar el contenido en Mn<sup>[108]</sup>. Se observa una relación lineal entre el contenido en Mn y la temperatura de reducción de los óxidos superficiales. Sin embargo, cuando se sinteriza en atmósfera reductora los óxidos superficiales

se eliminan a temperaturas entorno a los 400 °C por reacción con el H<sub>2</sub> y esta reducción no se ve afectada por el contenido en Mn del prealeado<sup>[119]</sup>.

Entorno a los 1000-1030 °C se produce una segunda etapa que se asocia a la reducción de las partículas de óxidos más estables presentes en la superficie del polvo atomizado. La temperatura de esta segunda etapa de reducción resulta ser independiente del contenido en Mn del polvo inicial, lo cual parece razonable, dado que la cantidad de superficie cubierta por partículas de óxido en el polvo inicial era independiente del contenido en Mn.

Por último, se produce una tercera etapa de reducción en torno a los 1110-1300 °C que se asocia a la reducción de óxidos más estables. La temperatura a la que aparece esta tercera etapa aumenta con el contenido en Mn de polvo inicial. Esta última etapa se asocia a la reducción de óxidos de elevada estabilidad MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó óxidos internos mixtos.

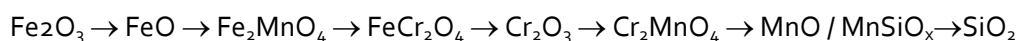
### IV Evolución de los óxidos durante la sinterización.

Como consecuencia de la diferente estabilidad térmica de los óxidos presentes en el polvo de partida, los procesos de reducción de cada tipo de óxido tienen lugar en un rango distinto de temperatura. De esta forma, es posible que durante el ciclo de sinterización los procesos de oxidación y de reducción ocurran de manera simultánea, ya que las condiciones (de temperatura y composición de la atmósfera) favorables para reducir un determinado tipo de óxido pueden resultar oxidantes para los elementos de mayor afinidad por el oxígeno. Este efecto cobra más importancia a medida que aumenta la temperatura, ya que la cinética de los procesos de oxidación se acelera.

La evolución de los óxidos durante la sinterización puede analizarse a través del estudio de la superficie de fractura de aceros sinterizados a temperaturas intermedias del ciclo de sinterización. Este tipo de estudios realizados en prealeados Fe-Cr y Fe-Cr-Mn muestran que a las temperaturas a las que se produce la reducción de óxidos de hierro del tipo FeO<sub>3</sub> ó FeO tiene lugar una recombinación del oxígeno para formar óxidos mixto tipo FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ó Fe<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub><sup>[107, 108, 120, 121]</sup>.

Estos óxidos mixtos que contienen hierro tienen una estabilidad térmica intermedia y, al aumentar la temperatura, se reducen solo parcialmente para dar lugar a óxidos simples del tipo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO, que son más estables que los óxidos mixtos que contienen hierro. Además, debido a la difusión de Cr y Mn durante el calentamiento, se forman óxidos muy estables que son espinelas de Mn-Cr (MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Uno de los mecanismos de formación de este tipo de espinela es la sustitución del Fe por Mn en los óxidos FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estas espinelas MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aparecen incluso en los prealeados Fe-Cr en los que el contenido en Mn es muy bajo. La introducción de Mn en los prealeados Fe-Cr, aumenta la región de estabilidad del óxido MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Utilizando temperaturas de sinterización elevadas se llega a reducir el óxido MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y se observan, aunque con poca frecuencia, óxidos que contienen Si<sup>[108, 120, 121]</sup>.

La diferente estabilidad de los óxidos presentes en el polvo, da lugar a procesos de transformación que tienen lugar de acuerdo a la estabilidad que predice el diagrama de Ellingham<sup>[121]</sup> (Fig. 1-13).



La atmósfera de sinterización tiene una gran importancia ya que modifica las temperaturas a las que se producen los procesos de reducción. En este sentido, se observan ventajas importantes al utilizar atmósferas reductoras de hidrógeno, ó atmósferas de vacío.

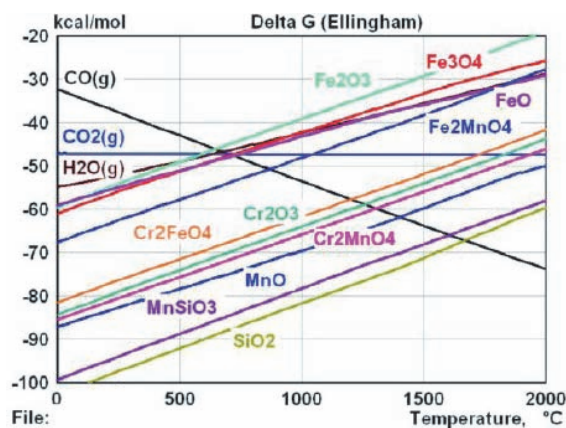


Fig. 1-13. Diagrama de Ellingham de estabilidad de diferentes óxidos metálicos <sup>[121]</sup>.

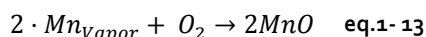
La *sinterización en hidrógeno* adelanta la formación de cuellos de sinterización, ya que la reducción del óxido de hierro superficial comienza a temperaturas menores (en torno a los 400 °C). Como la eliminación de óxidos se hace a temperaturas relativamente bajas, a la que la cinética de los procesos de oxidación aún no es tan rápida, es posible evitar en cierta medida la recombinación del oxígeno para formar óxidos más estables. La sinterización en hidrógeno ofrece la posibilidad de reducir parte de los óxidos superficiales de hierro a temperaturas bajas (~400 °C), a las que la evaporación del Mn aún no es importante <sup>[122]</sup>.

En la *sinterización en vacío*, el microclima formado alrededor de la superficie de la pieza será uno de los más favorables, ya que los productos de las reacciones de reducción se retiran de la atmósfera de manera continua, dejando menos oxígeno disponible que pueda formar nuevos óxidos. Cuando se alcanzan las temperaturas en las que la reducción carbotérmica es termodinámicamente posible, la reducción de los óxidos superficiales de las partículas de polvo es mucho más intensa debido a la presencia de una atmósfera más favorable. Los contactos entre partículas crecen muy rápidamente, provocando que las inclusiones de óxidos queden encerradas en los cuellos de sinterización. En el interior de la pieza, que se encuentra aislado de la atmósfera, quedan residuos de la capa de óxido de hierro en la superficie de algunos poros que ha quedado encerrada en el poro antes de poder ser reducida. A temperaturas elevadas, la reducción de esta capa de óxido de hierro en el "microclima" creado en el interior del poro, da lugar a la formación de óxidos de mayor estabilidad que van desde espinelas de hierro hasta espinelas Cr-Mn <sup>[122]</sup>.

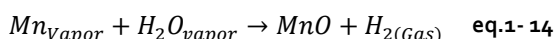
Incluso en condiciones de sinterización en las que se utilizan temperaturas altas y una elevada pureza de la atmósfera, el microclima que se forma en el interior de la pieza dificulta la reducción de las partículas de óxido presentes en los cuellos de sinterización y esto puede deteriorar en cierta medida las propiedades mecánicas y en concreto a la resistencia a impacto <sup>[106, 107, 120]</sup>.

### • Particularidades de la sinterización de aceros con Mn

El Mn presenta la peculiaridad, con respecto a cualquier otro de los sistemas utilizados en la pulvimetalúrgica de aceros de baja aleación, de sublimar a temperaturas relativamente bajas, siendo su presión de vapor a 700 °C de  $10^{-3}$  Pa. La elevada volatilidad del Mn da lugar al efecto de "auto-limpieza" descrito por Salak <sup>[123, 124]</sup> según el cual la evaporación de cantidades significativas de Mn, a temperaturas a las que la oxidación del Mn es termodinámicamente posible, da lugar a la formación de óxidos de Mn por reacción con el oxígeno de la atmósfera siguiendo la eq.1- 13.



Además, en presencia de vapor de agua el vapor de Mn se oxida también a través de la reacción de la eq.1- 14 <sup>[125]</sup>.



La oxidación del vapor de Mn sublimado y la posterior condensación de los óxidos da lugar a la aparición óxidos de Mn finamente dispersos en las superficies libres de las partículas de hierro que impiden el desarrollo de los cuellos de sinterización en los alrededores del portador de Mn. Este fenómeno es mucho más pronunciado cuando se utiliza Mn electrolítico, debido que la mayor actividad del Mn se traduce en una sublimación más intensa a bajas temperaturas en las que las condiciones son muy oxidantes <sup>[121, 122, 126-128]</sup>.

Además, un segundo tipo de defecto propio de los aceros con Mn es el fallo intergranular que se debe a la degradación de los bordes de grano en el interior de las partículas de hierro que rodean a los portadores de Mn por la presencia de óxidos complejos y de sulfuros de Mn <sup>[121, 122, 126-128]</sup>.

La Fig. 1-14 representa la evolución en la distribución de los óxidos en los aceros sinterizados con Mn. Al aumentar la temperatura, la capa de óxido de la superficie de las partículas de hierro se reduce. Sin embargo, la evaporación de Mn y posterior condensación en la superficie de las partículas de hierro impide la formación de cuellos de sinterización. Al aumentar la temperatura, es posible reducir en parte los óxidos presentes en la superficie de las partículas, sin embargo, se observa que en el interior de las partículas, en el borde de grano de la partícula de hierro, se localizan óxidos complejos y sulfuros de Mn. Estos residuos son los responsables de la fragilización de los aceros al Mn, incluso tras haber sido sinterizados a temperaturas elevadas. Para minimizar este tipo de defectos se recomienda, además del uso de atmósferas de elevada pureza, introducir el Mn mediante vías que permitan minimizar la evaporación y utilizar velocidades de calentamiento elevadas en los rangos de temperatura que suponen mayor riesgo de oxidación (700-1000 °C) <sup>[121, 122, 126-128]</sup>.

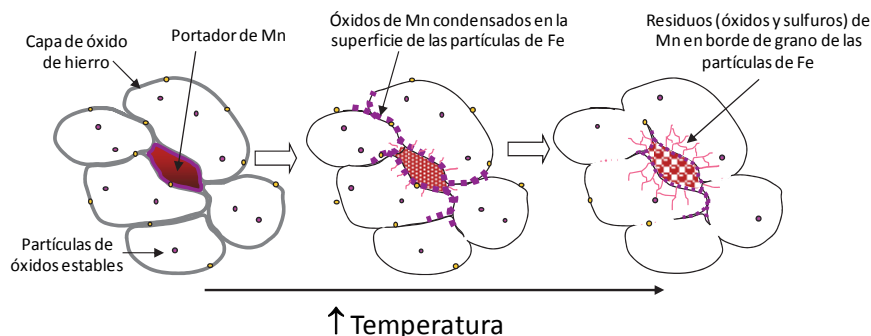


Fig. 1-14. Modelo de la evolución de los óxidos presentes en la sinterización de aceros con Mn. Adaptado de Hryha <sup>[121, 126, 127]</sup>.

## Bibliografía

1. Albano-Müller, L., F. Thümmeler, and G. Zapf, Powder Metallurgy, 1973. **16**: 236-256.
2. Zapf, G. and K. Dalal, Modern developments in powder metallurgy, 1977: 129-152.
3. Hoffmann, G. and K. Dalal, Powder Metallurgy International|Powder Metallurgy International, 1979: 177-80.
4. Schlieper, G. and F. Thummler, Powder Metallurgy International|Powder Metallurgy International, 1979: 172, 174-6.
5. Banerjee, S., G. Schlieper, F. Thümmeler, and G. Zapf, Progress in Powder Metallurgy, 1980. **13**: 143-157.
6. Hamiuddin, M., Transactions of the Japan Institute of Metals, 1982. **23**(4): 195-210.
7. Hamiuddin, M. and G.S. Upadhyaya, Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): 65-69.
8. Siddiqui, N., Science of Sintering, 1985. **17**(3): 175-192.
9. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. Cambridge International Science Publishing. 1995, p. 234.
10. Banerjee, S., V. Gemenetzi, and F. Thummler, Powder Metallurgy, 1980. **23**(3): 126-129.
11. Sicre-Artalejo, J., M. Campos, T. Marcu, and J.M. Torralba, Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: 697-700.
12. Salak, A. and M. Selecka, Powder Metallurgy, 2010. **53**(4): 285-294.
13. Sicre-Artalejo, J., M. Campos, J.M. Molina-Aldareguia, and J.M. Torralba, Journal of Materials Research, 2011. **26**(14): 1726-1733.
14. Jones, P. and R. Lawcock. Patent 6143240.(1997). Stackpole Limited
15. Jones, P. and R. Lawcock. Application 09/180,883. Patent 6193927.(1999). Stackpole Limited
16. Beiss, P., Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, 2006. **1**(7): 12-20.
17. Sainz, S., V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner, and F. Castro, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 2006: 95-108.
18. Castro, F., M. Sarasola, S. Sainz, and T. Gomez-Acebo, *Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2*, D.Y. Yoon, et al. 2007, p. 705-708.
19. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. Cambridge International Science Publishing. 1995, p. 235.
20. Bolton, J.D., M. Youseffi, and B.S. Becker, Powder Metallurgy, 1998. **41**(2): 93-101.
21. Youseffi, M., S.C. Mitchell, A.S. Wronski, and A. Cias, Powder Metallurgy, 2000. **43**(4): 353-358.
22. Youseffi, M., C.S. Wright, and F.M. Jeyacheya, Powder Metallurgy, 2002. **45**(1): 53-62.
23. Youseffi, M. and K.Y. Chong, Powder Metallurgy, 2003. **46**(1): 30-38.
24. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, Powder Metallurgy International, 1985. **17**(1): 13-16.
25. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, Powder Metallurgy International, 1985. **17**(2): 71-74.
26. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, Modern Developments in Powder Metallurgy, 1985. **16**: 141-152.
27. Thummler, F., A. Klein, and R. Oberacker. Patent EP97737-A1; DE3219324-A; JP58210147-A; EP97737-B; DE3273998-G; US4913739-A EP97737-A1 ; DE3219324-A ; EP97737-A ; JP58210147-A ; EP97737-B ; DE3273998-G ; US4913739-A.(1983). Kernforschungszent Karlsruhe
28. Thummler, F., A. Klein, and R. Oberacker. Application US 7/292442. Patent US4913739 US 4913739.(1990). Kernforschungszent Karlsruhe
29. Zhang, Z., R. Sandström, K. Frisk, and A. Salwén, Powder Technology, 2004. **137**: 139-147.
30. Zhang, Z.Y. and R. Sandstrom, Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**(1-2): 194-202.



31. Zhang, Z., K. Frisk, A. Salwen, and R. Sandstrom, Powder Metallurgy, 2004. **47**(3): 239-246.
32. Mocarski, S., R. Chernenkoff, C.O. McHugh, D.A. Yeager, R.A. Chernenkoff, and R.A. Chernenkoff. Patent DE19756608-A1; CA2226242-A; US5872322-A; DE19756608-C2.(1998). Ford Global Technologies Inc; Ford Motor Co Canada Ltd
33. Fischmeister, H. and H. Drar, Powder Metallurgy International, 1977. **9**(3): 114-118.
34. Fischmeister, H.F. and L.E. Larsson, Powder Metallurgy, 1974. **17**(33): 227-240.
35. Chen, M., Thesis: *Liquid phase sintering of Fe with Cu base alloy powders*, 1976, Lawrence Berkley Laboratory: Berkley, California, USA.
36. Mocarski, S. Patent US4382818.(1983). Ford Motor Co
37. Mocarski, S. Patent US4071354.(1983). Ford Motor Co
38. Mocarski, S., D.W. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager, and C.O. McHugh, Powder Metallurgy, 1996. **39**(2): 130-137.
39. Castro, F., M. Sarasola, F. Baumgaertner, M. Dougan, S. Mitchell, K. Lipp, H.J. Bender, C. Coffin, and J. Dunkley. in *Proceedings EuroPM2005. Alloying and sintering behaviour of selected iron-graphite-master alloy powder mixtures*. 2005. Pragma: EPMA.
40. Sarasola, M., T. Gomez-Acebo, and F. Castro, Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): 59-67.
41. Xiu, Z., A. Salwen, X. Qin, F. He, and X. Sun, Powder Metallurgy, 2003. **46**(2): 171-174.
42. Xiu, Z.-M., B. Uhrenius, A. Salwen, and L. Hultman, *Effect of Fe-B and Fe-C master alloy powders on the liquid phase sintering of Fe-Mo-B-C sintered steels*, 1995, Swedish Inst. Metals Res., Stockholm, Sweden p. 19 pp.
43. German, R.M., International Journal of Powder Metallurgy, 1983. **19**(4): 277-&.
44. Madan, D.S., International Journal of Powder Metallurgy, 1991. **27**(4): 339-345.
45. Sarasola, M., S. Sainz, and F. Castro. in *EuroPM 2005. Liquid phase sintering of PM steels through boron-containing master alloy additions*. 2005. Prague, Czech Republic: EPMA.
46. Khraisat, W., L. Nyborg, Y. Danqing, and Y. Yu. in *PM2000*. 2000. Kyoto, Japan: Japan Sociaety of Powder and Powder Metallurgy.
47. Khraisat, W. and L. Nyborg, Powder Metallurgy, 2003. **46**(3): 265-270.
48. Khraisat, W. and L. Nyborg, Materials Science and Technology, 2004. **20**(6): 705-710.
49. Khraisat, W. and L. Nyborg, International Journal of Powder Metallurgy, 2005. **41**(6): 35-41.
50. Tojal, C., T. Gomez-Acebo, and F. Castro, Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: 661-664.
51. German, R., *Liquid Phase Sintering*. Plenum Press: New York. 1985, p. 1-10.
52. German, R., P. Suri, and S. Park, Journal of Materials Science, 2009. **44**(1): 1-39.
53. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*, P. Press. Cambridge International Science Publishing: New York. 1995, p. 204-208.
54. Danninger, H., Powder Metallurgy, 1987. **30**(2): 103-109.
55. Danninger, H., Powder Metallurgy International, 1987. **19**(1): 19-23.
56. Danninger, H., Powder Metallurgy International, 1988. **20**(4): 7-11.
57. Danninger, H., Powder Metallurgy International, 1988. **20**(1): 21-25.
58. Danninger, H., Powder Metallurgy International, 1992. **24**(3): 163-168.
59. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*, P. Press. Cambridge International Science Publishing: New York. 1995, p. 216.



60. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*, P. Press. Cambridge International Science Publishing: New York. 1995, p. 218.
61. Salak, A., P. Press. Cambridge International Science Publishing: New York. 1995.
62. Eustathopoulos, N., M.G. Nicolas, and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*. Pergamon Materials Series. 1999, p. 1-53.
63. German, R., K.H.J. Buschow, W.C. Robert, C.F. Merton, I. Bernard, J.K. Edward, M. Subhash, and V. Patrick, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier: Oxford. 2001, p. 4601-4603.
64. German, R.M., *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 1985. **16**(7): 1247-1252.
65. German, R.M., *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 1987. **18**(5): 909-914.
66. Liu, J.X. and R.M. German, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2001. **32**(1): 165-169.
67. Liu, P.L., *Computational Materials Science*, 2006. **36**(4): 468-473.
68. Eustathopoulos, N., M.G. Nicolas, and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*. Pergamon Materials Series. 1999, p. 175-197.
69. Saiz, E., A.P. Tomsia, and R.M. Cannon, *Acta Materialia*, 1998. **46**(7): 2349-2361.
70. Saiz, E. and A.P. Tomsia, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2005. **9**(4-5): 167-173.
71. Dezellus, O. and N. Eustathopoulos, *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(16): 4256-4264.
72. Saiz, E., M. Benhassine, J. De Coninck, and A.P. Tomsia, *Scripta Materialia*, 2010. **62**(12): 934-938.
73. Harvey, D., T. Hughell. Elsevier: Amsterdam. 1965, p. 287.
74. Popel, S., V. Kozhurkov, and T. Zakharova, *Zashchita Metall.*, 1971. **7**: 421 (English translation).
75. Bailey, G.L.J. and H.C. Watkins, *J. Inst. Metals*, 1951-52. **80**(57).
76. Eremenko, V., N. Lesnik, T. Pestun, and V. Ryabov, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 1973. **7**: 58 (English Translation pg. 565).
77. Tarasova, A., A. Novozhilova, and J. Filippova, *Adhesion of Metals and Soldering of Materials*, 1980. **6**: 10 (in Russian).
78. Ebrill, N., Thesis, 1999, University of Newcastle, Australia.
79. Lesnik, N., T. Pestun, and V. Eremenko, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 1970. **10**: 83 (English translation pg. 849).
80. Warren, J.A., W.J. Boettinger, and A.R. Roosen, *Acta Materialia*, 1998. **46**(9): 3247-3264.
81. Yin, L., A. Chauhan, and T.J. Singler, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2008. **495**(1-2): 80-89.
82. Yost, F.G., P.A. Sackinger, and E.J. O'Toole, *Acta Materialia*, 1998. **46**(7): 2329-2336.
83. Yin, L., B.T. Murray, and T.J. Singler, *Acta Materialia*, 2006. **54**(13): 3561-3574.
84. Kozlova, O., R. Voytovych, P. Protsenko, and N. Eustathopoulos, *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(8): 2099-2105.
85. Protsenko, P., O. Kozova, R. Voytovych, and N. Eustathopoulos, *Journal of Materials Science*, 2008. **43**(16): 5669-5671.
86. Protsenko, P., J.P. Garandet, R. Voytovych, and N. Eustathopoulos, *Acta Materialia*, 2010. **58**(20): 6565-6574.
87. Yin, L., S.J. Meschter, and T.J. Singler, *Acta Materialia*, 2004. **52**(10): 2873-2888.
88. Saiz, E. and A.P. Tomsia, *Nature Materials*, 2004. **3**(12): 903-909.

89. Naidich, Y., V. Zabuga, and V. Perevertailo, *Adgeziya rasplavov I paika materialov*, 1992. **27**(23).
90. Marangoni, C.G.M., *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1871. **143**(337).
91. Naidich, Y.V. and V.V. Zabuga, *Russian Metallurgy*, 1992(4): 36-42.
92. German, R., *Liquid Phase Sintering*. Plenum Press: New York. 1985, p. 1-10.
93. Semlak, K.A. and F.N. Rhines, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1958. **212**: 325-331.
94. Asthana, R., *Scripta Materialia*, 1998. **38**(8): 1203-1210.
95. Webb, E.B. and J.J. Hoyt, *Acta Materialia*, 2008. **56**(8): 1802-1812.
96. Ellingham, H.J.T., *J Soc Chem Ind (London)*, 1944. **63**(125).
97. German, R., *Sintering Theory and Practice*. Wiley-Interscience: New York / Chichester / Brisbane / Toronto / Singapore. 1996, p. 421-449.
98. Olefjord, I. and L. Nyborg, *Powder Metallurgy*, 1985. **28**(4): 237-243.
99. Nyborg, L. and I. Olefjord, *Powder Metallurgy International*, 1988. **20**(2): 11-16.
100. Nyborg, L. and I. Olefjord, *Powder Metallurgy*, 1988. **31**(1): 33-39.
101. Nyborg, L., M. Norell, and I. Olefjord, *Surface and Interface Analysis*, 1992. **19**(1-12): 607-614.
102. Karlsson, H., L. Nyborg, S. Berg, and Y. Yu. in *2001 European Congress & Exhibition on Powder Metallurgy (EuroPM 2001). Surface product formation on chromium alloyed steel powder particles*. 2001. Nice, France.
103. Karlsson, H., L. Nyborg, and O. Bergman. in *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2004). Surface interactions during sintering of water-atomised pre-alloyed steel powder*. 2004.
104. Karlsson, H., L. Nyborg, and S. Berg, *Powder Metallurgy*, 2005. **48**(1): 51-58.
105. Karlsson, H., Thesis: *Role of Surface Oxides in Sintering of chromium-alloyed steel powder*, in *Department of Materials and Manufacturing Technology*, 2005, Chalmers University of Technology: Göteborg (Sweden).
106. Chasoglou, D., E. Hryha, and L. Nyborg. in *Proceedings EuroPM2009. Metodology for evaluating the oxide distribution in water atomized steel powder*. 2009. Copenhagen: EPMA.
107. Chasoglou, D., E. Hryha, and L. Nyborg, *Powder Metallurgy Progress*, 2009. **9**(3): 141-155.
108. Hryha, E., L. Nyborg, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2009. Surface Analysis of Prealloyes with Manganese Steel Powder*. 2009. Copenhagen: EPMA.
109. Hryha, E., C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger, and E. Dudrova, *Applied Surface Science*, 2010. **256**(12): 3946-3961.
110. Hryha, E., L. Nyborg, C. Gierl, H. Danninger, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2010. Surface Analysis of Prealloyed Steel Powders: Qualitative and Quantitative Aspects*. 2010. Florence: EPMA.
111. Olefjord, I., W. Leijon, and U. Jelvestam, *Applied Surface Science*, 1980. **6**(3-4): 241-255.
112. Danninger, H., C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler, and Y. Yu, *Powder Metallurgy Progress*, 2002. **2**(3): 125-140.
113. Danninger, H., C. Gierl, G. Leitner, and K. Jaenicke-Roessler, *P/M Science & Technology Briefs*, 2004. **6**(3): 10-14.
114. Danninger, H. and C. Gierl, *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **67**(1-3): 49-55.
115. Danninger, H. and C. Gierl, *Science of Sintering*, 2008. **40**(1): 33-46.
116. Gierl, C., M. Jaliliziyaean, H. Danninger, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2009. Dilatometry of PM Carbon Steels in Different Atmospheres - Deoxidation Effects*. 2009. Copenhagen: EPMA.
117. Momeni, M., C. Gierl, and H. Danninger, *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **129**(1-2): 209-216.

118. Danninger, H., M. Jalilizadeh, C. Gierl, and S. Bengtsson, Materials Science Forum, 2011. **672**: 4.
119. Jalilizadeh, M., C. Gierl, and H. Danninger, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 2008. **5**: 72-78.
120. Hryha, E. and L. Nyborg. in *Proceedings EuroPM2010. Oxide Transformation during Sintering of prealloyed Water Atomized Steel Powder*. 2010. Florence: EPMA.
121. Hryha, E. and L. Nyborg. in *Proceedings EuroPM2011. Oxide transformation during sintering of Cr and Mn prealloyed water atomized steel powder*. 2011. Barcelona: EPMA.
122. Hryha, E., E. Dudrova, and L. Nyborg, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010. **41A**(11): 2880-2897.
123. Salak, A., Powder Metallurgy International, 1980. **12**(1): 28-31.
124. Salak, A., Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): 72-75.
125. Cias, A., S.C. Mitchell, A. Watts, and A.S. Wronski, Powder Metallurgy, 1999. **42**(3): 227-233.
126. Hryha, E. and E. Dudrova, Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: 761-764.
127. Hryha, E., L. Nyborg, E. Dudrova, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2010. Sintered Steels Alloyed with Manganese: Effect of Alloying Mode*. 2010. Florence: EPMA.
128. Hryha, E., L. Nyborg, E. Dudrová, and S. Bengtsson, Powder Metallurgy Progress, 2008. **8**(2): 109-114.



---

## Motivación y Objetivos

---

<b>2.1 Motivación.....</b>	<b>45</b>
<b>2.2 Objetivos.....</b>	<b>47</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>48</b>

---



## 2.1 Motivación.

Uno de los sectores de aplicación más importante de los aceros sinterizados, es la industria de la automoción, donde la pulvimetalurgia ofrece la ventaja competitiva respecto a la metalurgia convencional de permitir fabricar componentes de grandes series a un bajo coste, y con una mínima pérdida de material.

La posición competitiva de la pulvimetalurgia en este ámbito es el resultado en gran medida de los importantes progresos en el campo de desarrollo de polvo, en las posibilidades de conformado, y en la sinterización de aleaciones con composiciones químicas poco convencionales en comparación con los aceros fabricados por moldeo. Sin embargo, estos grandes logros han estado siempre limitados por la pérdida de propiedades debida a la presencia de porosidad residual, inevitable para conservar las tolerancias dimensionales y evitar un aumento de los costes de producción.

Las opciones de desarrollo en el sector del automóvil están necesariamente ligadas a conseguir una producción aún más económica aportando una mejora de las propiedades a un menor coste. Para conseguirlo, las dos vías fundamentales de actuación son las técnicas de procesado, ó el sistema de aleación <sup>[1]</sup>.

Los elementos utilizados tradicionalmente en la pulvimetalurgia de aceros de baja aleación son, aparte del C, el Cu, Ni, P y Mo. Estos aleantes permiten obtener buenas propiedades mecánicas en condiciones de sinterización poco restrictivas y con una alta reproducibilidad de los resultados. Sin embargo, el precio de estos elementos en el mercado experimenta una subida creciente y sufre continuas fluctuaciones. A esto se unen las nuevas normativas en el ámbito de salud que limitan el uso de polvos finos de Ni<sup>[2]</sup>, y los problemas de reciclabilidad asociados al uso de Cu.

Una de las posibles vías de mejora de los aceros pulvimetalúrgicos es el uso eficiente de elementos de aleación como el Cr, Mn y el Si que mejoran considerablemente las propiedades de los aceros a un bajo coste. Sin embargo presentan una elevada afinidad por el oxígeno lo que limita su uso en pulvimetalurgia.

La introducción de elementos de aleación de elevada afinidad por el oxígeno se lleva planteando desde los años 70, y se sabe que la opción más viable es introducirlos en forma de prealeados, de manera que se reduzca su actividad química. Esto puede hacerse fabricando un polvo completamente prealeado, ó mediante adiciones en forma de ferroaleaciones ó aleaciones maestras.

La Fig. 2-1 presenta las propiedades de aceros fabricados a partir de diferentes tipos de polvos comerciales disponibles hoy día en el mercado. Además, se observan las propiedades obtenidas experimentalmente en diversos estudios en los que se utilizan aleaciones maestras. Todas las propiedades corresponden a aceros sinterizados sin ningún tipo de tratamiento térmico.

Como se observa en la Fig. 2-1, los aceros fabricados a partir de aleaciones maestras, proporcionan elevadas propiedades mecánicas con adiciones muy bajas de elementos de aleación. Tan solo uno de los polvos comerciales proporciona resistencias en torno a los 850MPa con solo un 3.5% de elementos de aleación, y es precisamente un grado prealeado Fe-Cr (la deformación de este acero, sin embargo, es de escasamente el 1%).

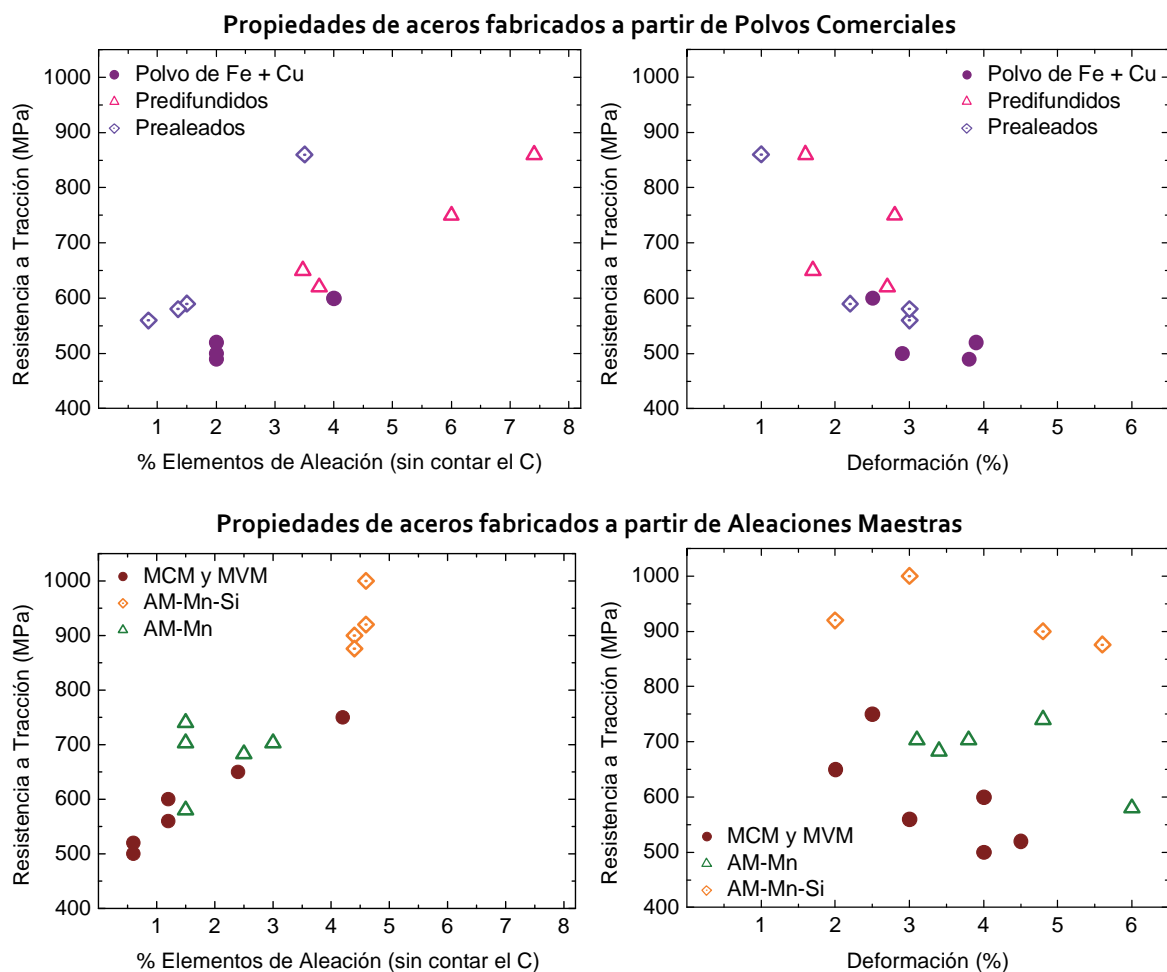


Fig. 2-1. Propiedades mecánicas de aceros sinterizados fabricados por compactación y sinterización de polvos comerciales ó de mezclas de polvo de hierro con aleaciones maestras <sup>[3]</sup>. Las densidades varía entre 6.8-7.0 g/cm<sup>3</sup>. Los datos de los polvos comerciales corresponden a una sinterización a 1120°C durante 30 minutos. Las condiciones de sinterización de los aceros fabricados con aleaciones maestras se encuentran en la Tabla 1-2.

Dentro de los aceros fabricados a partir de aleaciones maestras, los aceros con Mn-Si resultan especialmente interesantes ya que proporcionan muy buenas relaciones Resistencia-Deformación, que además están combinadas con variaciones dimensionales muy bajas (ver Tabla 1-2). Esto se debe a que las cantidades de Mn y Si están optimizadas para compensar la variación dimensional a la vez que se mantiene un alto nivel de propiedades <sup>[4-6]</sup>.

Los aceros obtenidos a partir de aleaciones maestras proporcionan excelentes relaciones Resistencia - Deformación, y además presentan elevadas resistencias con un contenido más bajo de elementos de aleación (generalmente inferior al 5% en peso). Sin embargo, hay que destacar que los datos de los polvos comerciales corresponden a una sinterización en condiciones estándar, mientras que en el caso de las aleaciones maestras se trata de datos obtenidos en laboratorio, en atmósferas de elevada pureza y en muchos casos a altas temperaturas.

La situación que se plantea entonces es la siguiente: se sabe que es posible obtener resistencias medias/altas a partir de pequeñas adiciones de aleaciones maestras que contienen elementos de aleación prometedores, pero que poseen una elevada afinidad por el oxígeno. Así se reduce la cantidad de elementos de aleación necesarios y se alcanzan niveles de propiedades superiores a los obtenidos con los elementos de aleación utilizados convencionalmente. Sin embargo, esta mejora de propiedades está ligada al uso de atmósferas de elevada pureza y altas temperaturas



de sinterización, lo que supone un aumento de costes. Además, la susceptibilidad de estos materiales a las condiciones de sinterización plantea la duda de si sería posible obtener un producto robusto, capaz de mantener un determinado nivel de propiedades frente a pequeñas variaciones en las condiciones de sinterización. Este último requisito es fundamental de cara a su aplicación industrial.

En base a estas consideraciones se plantean los objetivos de este trabajo de tesis.

## 2.2 Objetivos.

El objetivo general de esta tesis es *estudiar los requisitos necesarios para sinterizar con éxito aceros que contienen adiciones de Mn y Si en forma de aleaciones maestras formadoras de fase líquida.*

Se propone introducir el Mn y el Si en forma de aleación maestra, de manera que se reduzca la actividad química de ambos elementos para minimizar los fenómenos de oxidación y la evaporación del Mn. Además, se plantea utilizar aleaciones maestras de bajo punto de fusión que aseguren la formación de una fase líquida que ayude a distribuir homogéneamente los elementos de aleación.

Para conseguir el objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos parciales:

### a) Diseño de Sistemas de Aleación Maestra Fe-Mn-Si-C.

- Estudiar la termodinámica del sistema Fe-Mn-Si-C con el fin de identificar composiciones de bajo punto de fusión.
- Evaluar las propiedades de mojado e infiltración de los sistemas estudiados.
- Seleccionar sistemas base Fe-Mn-Si-C que presenten bajas temperaturas de fusión y obtenerlas en forma de polvo a partir de atomización en gas.

### b) Sinterabilidad de los Aceros modificados con Aleaciones Maestras base Fe-Mn-Si-C.

- Determinar el comportamiento de la fase líquida durante la sinterización: fusión, distribución del líquido en el compacto y homogeneización de los elementos de aleación. Evaluar la estabilidad dimensional de los compactos e identificar posibles parámetros de influencia (tamaño de partícula, velocidad de calentamiento, composición de la aleación...).
- Identificar los rangos de temperatura en los que tienen lugar los procesos de reducción/oxidación en función del tipo de atmosfera utilizada. Estudiar las condiciones de sinterización adecuadas para el procesado, y evaluar la susceptibilidad de estos aceros a las condiciones de sinterización (temperatura y atmósfera).

**c) Propiedades Mecánicas de los Aceros modificados con Aleaciones Maestras base Fe-Mn-Si-C.**

- Evaluar las propiedades mecánicas de los aceros modificados con adiciones de las aleaciones maestras Fe-Mn-Si-C diseñadas. Se pretende conocer la mejora de propiedades que se produce al añadir pequeñas cantidades de estas aleaciones maestras a un polvo base de hierro, tras un proceso simple de compactación y sinterización.
- Identificar los mecanismos de fallo en los aceros Mn-Si a partir de análisis de fractura de aceros sinterizados a diferentes temperaturas y bajo distintas atmósferas.

## **Bibliografía**

1. Campos, M., L. Blanco, J. Sicre-Artalejo, and J.M. Torralba, *Revista De Metalurgia*, 2008. **44**(1): 5-12.
2. REACH, *Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18th December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*, REACH, 2006.
3. *Höganäs Iron and steel powders for sintered components*. Höganäs AB. 2002, p. 7-10.
4. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(1): 13-16.
5. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(2): 71-74.
6. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 1985. **16**: 141-152.

## Materiales y Métodos

<b>3.1. Materiales.</b>	<b>52</b>
I Las Aleaciones Maestras: Diseño y Fabricación.....	52
II Polvos base y aditivos. ....	55
<b>3.2. Proceso de Obtención de los Aceros Sinterizados.</b>	<b>56</b>
I Incorporación de la aleación maestra. ....	56
II Compactación y Sinterización. ....	56
<b>3.3. Técnicas de Caracterización.</b>	<b>57</b>
I Difracción de Rayos X (DRX).....	57
II Análisis de Tamaño de Partícula. ....	57
III Análisis Térmico. ....	57
IV Análisis de superficies mediante espectroscopia de fotoelectrones (XPS). ....	60
V Análisis Químico. ....	62
VI Propiedades Físicas. ....	62
VII Propiedades Mecánicas. ....	63
VIII Microscopía. ....	64
IX Mojado e Infiltración de las Fases Líquidas. ....	65
<b>Bibliografía</b>	<b>68</b>



Para el desarrollo de esta investigación ha sido necesario el manejo de diversas técnicas experimentales que se recogen y describen a lo largo de este capítulo.

En una primera etapa del trabajo se diseñan y fabrican las aleaciones maestras formadoras de fase líquida para después obtener aceros sinterizados modificados con adiciones de las aleaciones maestras diseñadas.

A continuación se realizan estudios de sinterabilidad para definir las condiciones óptimas para la sinterización de este tipo de aceros, y por último se evalúan las propiedades mecánicas de los aceros modificados.

El procedimiento completo se esquematiza en la Fig. 3-1.

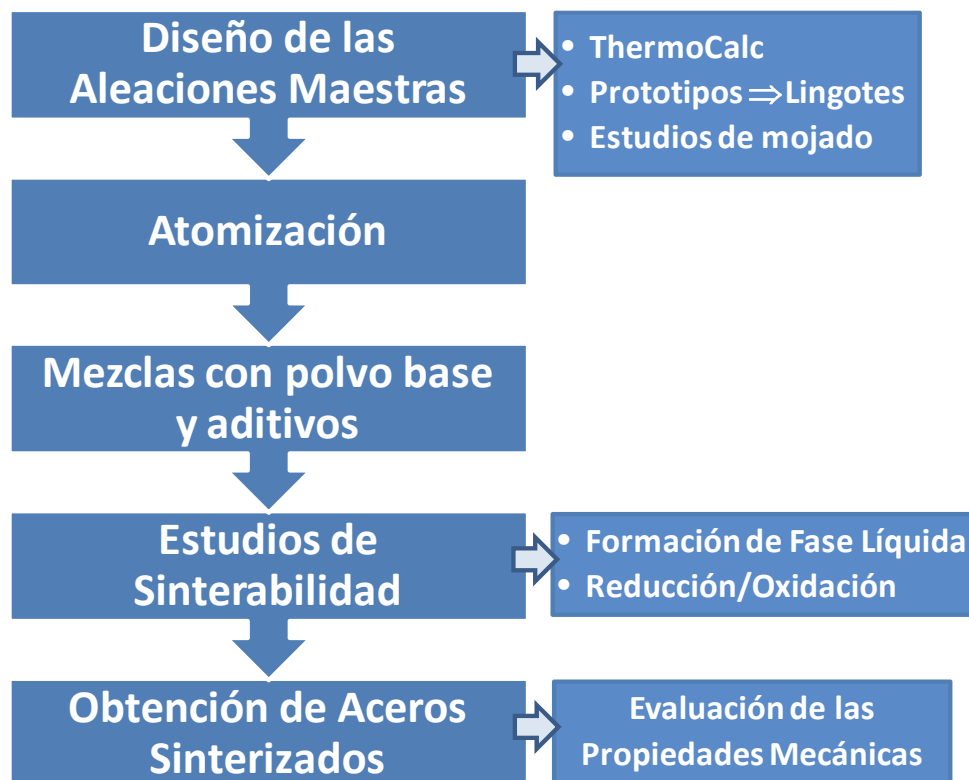


Fig. 3-1 Esquema del Proceso Experimental.

### 3.1. Materiales.

#### I Las Aleaciones Maestras: Diseño y Fabricación.

##### a) Diseño de las Aleaciones Maestras.

Para el diseño de las aleaciones maestras se ha utilizado el software termodinámico ThermoCalc. Esta herramienta de simulación combina propiedades termodinámicas conocidas para sistemas de bajo orden (2 ó 3 componentes), y las extrapola a sistemas de orden mayor permitiendo así obtener diagramas de fase multi-componente <sup>[1-3]</sup>.

El objetivo es determinar las composiciones que proporcionan las menores temperaturas de fusión. Para esto se han representado distintas proyecciones de las líneas de *liquidus* de los sistemas Fe-Mn-Si y Fe-Mn-Si-C en el todo el rango de composiciones disponible en las bases de datos comerciales utilizadas: SSOL4 y TCFE5.

Dado un diagrama de fases ternario, como el de la Fig. 3-1 (a), ThermoCalc permite representar dos tipos de proyecciones de las líneas univariantes de *liquidus*:

- El diagrama Composición-Composición de la Fig. 3-1 (b) que corresponde a la vista superior del diagrama ternario.
- El diagrama Temperatura-Composición de la Fig. 3-1 (c) que representa una de las tres vistas laterales.

Los eutécticos pueden reconocerse en las proyecciones temperatura-composición, ya que corresponden con puntos de intersección en los que todas las líneas univariantes quedan por encima de la intersección.

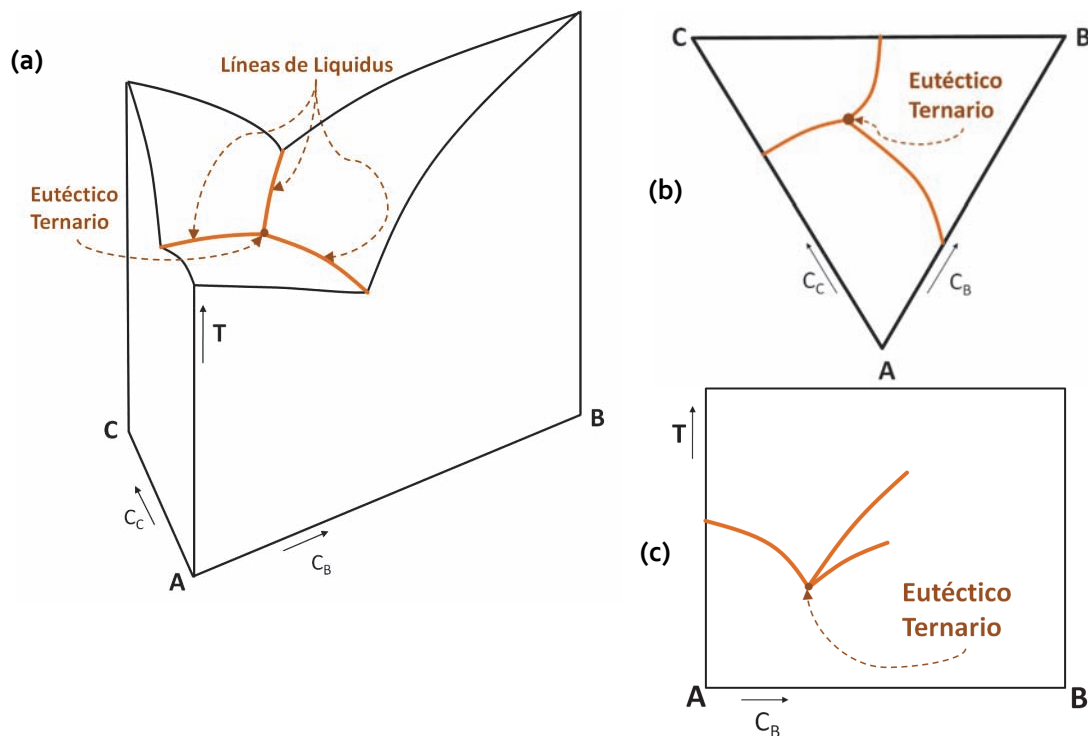


Fig. 3-2 Representación tridimensional de un diagrama ternario (a), su proyección superior (b), y una de las tres proyecciones laterales (c).

En el diagrama ternario de la Fig. 3-2 intersecan tres líneas de *liquidus*. Extrapolando a un sistema de " $n$ " componentes, en cada punto eutéctico deberán intersecar " $n$ " líneas univariantes. Sin embargo, una intersección de las líneas de *liquidus* no necesariamente representa una reacción invariante, ya que las líneas podrían estar cruzándose y no cortándose en el diagrama de fases real. Para comprobar que las líneas efectivamente se cortan, se representan todas las posibles proyecciones del diagrama y se comprueba que el punto de corte se encuentra siempre en las mismas coordenadas de composición y temperatura <sup>[4, 5]</sup>.

Para calcular las líneas univariantes de *liquidus* de un sistema, ThermoCalc necesita un punto de partida en el que se calcula un equilibrio inicial. El cálculo de este equilibrio inicial en un sistema de  $n$ -componentes requiere  $n+2$  variables definidas. Las variables que se han introducido son la presión (1 bar), el tamaño del sistema (1 mol), la temperatura, y la concentración de  $n-1$  componentes. Los valores de temperatura y de concentración de los  $n-1$  componentes se seleccionaron de manera que estuviesen cerca de un punto invariante de un sistema de orden menor <sup>[5]</sup>. Por ejemplo, para el cálculo de las líneas de *liquidus* del sistema cuaternario Fe-Mn-Si-C, se utiliza como equilibrio inicial la temperatura y composición del eutéctico del sistema Fe-Mn-Si.

Una vez calculado el equilibrio inicial, ThermoCalc puede realizar cálculos variando 5 parámetros simultáneamente, como por ejemplo la temperatura, y cuatro ejes de composición. Sin embargo, si se introducen 5 variables, al menos 3 deben ser potenciales, por lo tanto no podrán introducirse más de dos composiciones químicas. Esto se ha resuelto introduciendo únicamente dos composiciones químicas, y sustituyendo la composición de los elementos restantes por su potencial ó su actividad química.

Utilizando este método se han calculado los puntos de mínima temperatura de *liquidus* en los sistemas Fe-Mn-Si y Fe-Mn-Si-C, y se ha estudiado el efecto de añadir nuevos elementos de aleación como el Cr ó el Ni en la composición de la aleación. En base a los datos termodinámicos se han seleccionado 8 prototipos de aleación maestra.

#### **b) Fabricación de Prototipos.**

Los prototipos seleccionados se fabricaron en el laboratorio en forma de lingotes de aproximadamente 8 g mediante fusión en un horno de arco eléctrico bajo atmósfera protectora de Helio.

Previo a la fusión de los lingotes, los componentes de cada aleación se procesaron en forma de polvo mediante un proceso de compactación a 700 MPa en una prensa de doble efecto y una pre-sinterizaron durante 30 minutos en atmósfera de Ar a 700 °C. El objetivo es obtener un material con suficiente conductividad eléctrica para asegurar la formación del arco eléctrico. Las muestras se fundieron dos veces con el fin de mejorar la homogeneización de los elementos de aleación.

Sobre los prototipos se analizaron las temperaturas de *solidus* y *liquidus* mediante análisis térmico y las fases presentes mediante técnicas de microscopía y de difracción de rayos X. Además, estos lingotes se utilizan como formadores de fase líquida en los estudios de mojado e infiltración. De los 8 prototipos se seleccionaron 6 composiciones para ser atomizadas.

### c) Atomización de polvos de aleación maestra.

La atomización en gas se realizó en un atomizador de escala de laboratorio fabricado por la empresa Atomising System LTD, (Sheffield, U.K), que ofrece la posibilidad de atomizar con distintos tipos de gas, con agua, ó en un proceso combinado de agua + gas que aumenta la velocidad de enfriamiento con respecto a la atomización en agua. Puesto que las aleaciones maestras a atomizar presentan elementos con una elevada afinidad por el oxígeno, la atomización se realizo utilizando un gas inerte, N<sub>2</sub>. Los parámetros generales de la atomización se encuentran recogidos en la Tabla 3-1.

Parámetros generales de la atomización	
Medio de atomización	N <sub>2</sub> (99.9%)
Presión del gas de atomización	15 bar
Diámetro de la boquilla	5 mm
Carga de metal fundido a atomizar	0.7-1 litros

Tabla 3-1 Parámetros generales de la atomización.

La Tabla 3-2 muestra la composición de las aleaciones maestras seleccionadas para ser atomizadas y la temperatura del metal en el momento de la atomización.

Nombre	Composición(% en peso) <sup>1</sup>	T (°C)
AM1	Fe-40Mn-17Si	1413
AM2	Fe-40Mn-15Si-1C	1420
AM3	Fe-36.7Mn-10.4Si-1.3C	1407
AM4	Fe-40Mn-10Si-15Cr-0.5C	1400
AM5	Fe-40Mn-15Si-10Ni-1C	1380
AM6	Fe-40Mn-15Si-10Ni-5Cr-1C	1413

Tabla 3-2 Composición de las aleaciones maestras y temperatura de atomización.

Las materias primas utilizadas en la atomización están recogidas en la Tabla 3-3. El carbono se introduce añadiendo ferroaleaciones de alto contenido en carbono en la proporción adecuada.

Los polvos atomizados se fabricaron en dos lotes. En el primero, se mezclaron los polvos obtenidos en el ciclón del atomizador con los de la vasija principal, y en el segundo se recogieron por separado. En el segundo lote se obtienen por tanto dos fracciones de polvo de diferente tamaño de partícula, ya que en el ciclón se acumulan solo los polvos más finos. Las distribuciones granulométricas obtenidas en cada lote se diferenciaron en función de su d<sub>90</sub> y d<sub>50</sub> (diámetro máximo para el 90-50 %, respectivamente, de las partículas de la distribución).

Materia prima	Descripción
Escamas de Fe metálico	Escamas de polvo de hierro esponja compactado ( Höganäs AB) Elevada pureza y altas velocidades de disolución. Posibles trazas de C, Cr, Si ó Al.
Ferromanganeso	Fe: Bal., Cr: 67, C: 8, Si: 0.9, Ni: 0.77, Mn: 0.12, P: 0.14, S: 0.032
Manganeso metálico	Mn: Bal., S: 0.03, C: 0.01. Posibles trazas de Pb, Si.
Silicio metálico	Si: Bal., C: 0.07, Fe: 0.03. Posibles trazas de Nb, Al, Ni, Mg, Zn
Cromo metálico	Cr: 99.7, Fe: 0.19, Si: 0.1, C: 0.01. Posibles trazas de Al.
Níquel metálico	Níquel con posibles trazas de C.

Tabla 3-3 Materias primas para la atomización. Composición química aproximada en % en peso.

<sup>1</sup> De aquí en adelante las composiciones se expresaran siempre en % en peso, a menos que se indique lo contrario.



La Fig. 3-3 presenta un resumen de las fracciones de polvo obtenidas tras la atomización de las diferentes composiciones. El contenido de oxígeno de los polvos atomizados es, en todos los casos, inferior al 0.04 %.



Fig. 3-3 Resumen de las fracciones de polvo obtenidas tras la atomización.

## II Polvos base y aditivos.

Se considera el polvo base al componente mayoritario de la mezcla, cuyas propiedades se desea modificar mediante la adición de aleaciones maestras y otros aditivos (grafito y lubricante). El polvo base seleccionado en este caso es un polvo de hierro atomizado en agua (calidad ASC100.29) comercializado por la empresa Höganäs AB (Suecia). Se selecciono un polvo de hierro para evaluar la mejora de propiedades introducida cuando la aleación maestra es el único portador de elementos de aleación.

En los análisis térmicos, se utilizaron además otros dos polvos base, un prealeado Fe-Cr, y un polvo de hierro carbonilo de elevada pureza. El objetivo es conocer las modificaciones que se producen en el ciclo de sinterización como consecuencia de utilizar diferentes polvos base. La Tabla 1 recoge las características de los distintos polvos incluidos en este estudio.

Nombre Comercial	Composición Química (%)	Características
ASC 100.29	O < 0.08 C < 0.01	Polvo de hierro atomizado en agua (Höganäs AB, Suecia)
Astaloy CrM	Cr: 3 Mo: 0.5 O < 0.25 C < 0.01	Polvo de hierro atomizado en agua, prealeado con Cr y Mo.(Höganäs AB, Suecia)
Hierro Carbonilo	O < 0.8 C < 0.3 N < 0.8	Polvo de hierro de elevada pureza. Se obtiene de la descomposición térmica del hierro pentacarbonilo Fe(CO) <sub>5</sub> . No contiene ninguna de las impurezas habituales (S, P, Mn, Si, Cu, As, Sb) porque estos elementos no forman carbonilos.

Tabla 3-4 Nombre comercial y características de los polvos base utilizados.

El carbono se ha introducido en las mezclas en forma de grafito natural UF<sub>4</sub>. En la fabricación de los aceros sinterizados se han utilizado principalmente dos tipos de lubricante: cera amida y Kenolube.

### 3.2. Proceso de Obtención de los Aceros Sinterizados.

Los aceros sinterizados se fabricaron mediante el proceso pulvimetalúrgico convencional de mezcla, compactación y sinterización.

En los estudios de sinterabilidad que se presentan en los Capítulos 5 y 6 se evita en general el uso de lubricantes, por lo que los compactos en verde se preparan a partir de mezclas de polvo base, grafito y aleación maestra, en las cantidades adecuadas al estudio concreto. Las mezclas se preparan en una túbula, y se consolidan mediante compactación uniaxial aplicando una presión de 600 MPa.

En este apartado se describe el proceso de obtención de las probetas de acero con las que se han evaluado las propiedades mecánicas. En todos los aceros procesados se utiliza un polvo base de hierro, al que se añade un 4% de aleación maestra, 0.6 % de grafito y lubricante (0.6-0.8 % dependiendo del tipo de lubricante).

#### I Incorporación de la aleación maestra.

Se utilizó un proceso de *unión orgánica* (facilitado por la empresa Höganäs AB) mediante el cual, tanto la aleación maestra como los aditivos, se fijan a la superficie de la partícula de hierro con un ligante orgánico.

Las mezclas preparadas mediante unión orgánica se dividen en dos grupos en función del tamaño de partícula del polvo de aleación maestra utilizado (Tabla 3-5).

Tipo de mezcla	Aleación Maestra		Lubricante
	Nombre	Tamaño	
Unión Orgánica	UO-AM <sub>1</sub>	d <sub>90</sub> ~10 μm <sup>II</sup>	Kenolube (0.6 %)
	UO-AM <sub>3</sub>		
	UO-AM <sub>5</sub>		
	UO-AM <sub>2</sub>	d <sub>50</sub> ~17 μm	Cera amida (0.8 %)
	UO-AM <sub>4</sub>	d <sub>90</sub> ~43 μm	
	UO-AM <sub>6</sub>		

Tabla 3-5 Resumen de las mezclas utilizadas en la fabricación de los aceros sinterizados.

#### II Compactación y Sinterización.

Se compactaron probetas de tracción y de impacto según la geometría descrita en las normas UNE-EN ISO 10002-1<sup>[6]</sup> y UNE-EN 25754:1999<sup>[7]</sup> respectivamente, utilizando una presión de compactación de 600 MPa y una matriz de doble efecto.

Antes de la sinterización, los compactos en verde se sometieron a un proceso de delubricación que se realizó en un horno tubular a 600 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 10 minutos.

<sup>II</sup> Mediante una molienda por "Jet Milling" se pasó de la distribución de tamaño de partícula con  $d_{50} \sim 30 \mu\text{m}$  y  $d_{90} \sim 80 \mu\text{m}$  obtenida tras la atomización a una distribución con  $d_{90} \sim 10 \mu\text{m}$ . Este proceso dio lugar a un ligero aumento en el contenido de oxígeno del polvo, que pasó a estar en torno al 0.1 %.

La sinterización se realizó en un horno de laboratorio AHT Silitstabofen. Manteniendo un flujo de gas protector desde la salida del horno, se introducen las piezas y se desplazan progresivamente hasta la zona de máxima temperatura, donde se mantienen durante 60 minutos (el proceso simula una sinterización en horno continuo). Una vez transcurrido este tiempo, se conducen hacia la salida del horno que está cubierta por una camisa refrigerante donde las probetas pueden enfriarse en contacto con la atmósfera protectora a una velocidad en torno a los 0.75 °/s. La atmósfera utilizada es una mezcla de  $N_2$ -10 $H_2$ -0.1 $CH_4$  (% volumen). Para evaluar la influencia de la temperatura de sinterización en las propiedades mecánicas, la sinterización se realizó a 1120 °C y 1250 °C.

### 3.3. Técnicas de Caracterización.

#### I Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para identificar las distintas fases presentes en los prototipos de aleación maestra (lingotes).

Las medidas se han realizado en un equipo X'Pert de Philipps, con radiación de Cu ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), barriendo un rango de  $2\theta$  entre  $30^\circ$ - $110^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ . Se ha utilizado una tensión de 40 kV y una intensidad 40 mA. Para la identificación de las fases se ha hecho uso del programa PDFNIN con las fichas patrones y el software de análisis del equipo Philips X'Pert Graphics.

#### II Análisis de Tamaño de Partícula.

El análisis de tamaño de partícula se ha utilizado para medir la distribución de tamaños de partícula de los polvos de aleación maestra obtenidos tras la atomización.

El analizador utilizado es un MasterSizer 2000 de la empresa Malvern Instruments, con una unidad de medida en seco Scirocco 2000. La técnica utilizada es la difracción laser, que utiliza el principio físico de dispersión de ondas electromagnéticas aplicando la Teoría de Mie<sup>[8]</sup>. Como las partículas de la muestra no siempre tienen forma esférica, se utiliza el concepto de "diámetro equivalente" para describir el tamaño de las partículas. Con la técnica utilizada, el diámetro equivalente corresponde con el diámetro de una partícula esférica que tuviese una difracción laser equivalente a la de una determinada partícula de la muestra.

#### III Análisis Térmico.

El análisis térmico engloba una serie de métodos en los que, variando de manera controlada la temperatura del sistema, se mide de forma continua una magnitud física del material y se registra su evolución con la temperatura. Las técnicas utilizadas son las siguientes:

- **Termogravimetría (TG):** mide la evolución del peso de la muestra al aplicar un ciclo de temperatura.
- **Análisis Térmico Diferencial (DTA "Differential Thermal Analysis"):** Ante un mismo ciclo térmico se mide la diferencia entre la temperatura de la muestra y la de una referencia que no experimenta ningún cambio en el rango de temperaturas de estudio.

- **Dilatometría:** se monitorizan los cambios dimensionales de la muestra en función de la temperatura. La muestra se mantiene en contacto constante con un palpador que registra los cambios en una sola dirección.

**a) Análisis Térmico Diferencial con Termogravimetría simultanea (DTA+TG).**

El equipo utilizado (SETSYS Evolution de la empresa Bonsai Advanced Technologies), permite un análisis térmico simultáneo que combina las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TG), de manera que se obtiene la variación simultánea de ambos parámetros durante el ciclo térmico.

Los ensayos se han realizado en atmósfera protectora de Ar, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de  $10^{\circ}/\text{min}$ . La salida de gases esta acoplada a un espectrómetro de masas, lo que permite analizar simultáneamente los productos gaseosos generados en el ciclo térmico.

Este tipo de análisis se ha utilizado para:

- Determinar las temperaturas de *solidus* y *liquidus* de las aleaciones maestras procesadas tanto en forma de lingote como en forma de polvo.
- Estudiar los cambios en el proceso de formación de la fase líquida cuando hay una la interacción entre la aleación maestra y el grafito, y en mezclas con distintos tipos de polvo base.

**b) Dilatometría.**

Utilizando esta técnica se han llevado a cabo los siguientes estudios:

- A. Influencia del tamaño de partícula de la aleación maestra sobre la formación de fase líquida.
- B. Influencia de la velocidad de calentamiento en la formación de fase líquida.
- C. Reacciones de reducción durante la sinterización (acoplando el dilatómetro a un espectrómetro de masas).
- D. Evolución de la formación de fase líquida. Se realizaron ensayos de sinterización interrumpida a temperaturas intermedias del ciclo de sinterización con elevadas velocidades de enfriamiento que permiten congelar el líquido formado. A continuación las muestras se analizan con técnicas de microscopía.

Las características de los equipos utilizados en los ensayos de dilatometría así como los parámetros y materiales utilizados y su aplicación (A, B, C ó D) se resumen en la Tabla 3-6. En todos los ensayos se utilizaron probetas en verde compactadas a 600 MPa.

Estudio	Equipo	Materiales / Parámetros de los ensayos
A B	Netzsch 402ES	<ul style="list-style-type: none"> <li>ASC 100.29 + 0.6%C</li> <li>ASC 100.29 + 0.6%C + 4% AM(&lt;40 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>ASC 100.29 + 0.6% C + 4% AM(&gt;125 <math>\mu\text{m}</math>)</li> </ul> <p>Atmósfera: <math>\text{N}_2</math>-10<math>\text{H}_2</math>-0.1<math>\text{CH}_4</math> <math>T^{\text{a}}_{\text{ensayo}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}</math>  <math>V_{\text{calentamiento}}</math>: 2 <math>^{\circ}\text{C}/\text{min}</math>, 5 <math>^{\circ}\text{C}/\text{min}</math>, 10 <math>^{\circ}\text{C}/\text{min}</math>.</p>
C	Netzsch 402 C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mezclas UO y MM (Tabla 3-5)</li> </ul> <p>Atmósfera reductora (<math>\text{H}_2</math>) ó Inerte (Ar),  <math>T^{\text{a}}_{\text{ensayo}}=1300^{\circ}\text{C}</math>, <math>V_{\text{calentamiento}}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}</math></p>
D	DT1000 Adamel Lhomargy	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mezclas UO (Tabla 3-5)</li> </ul> <p>Atmósfera: He, <math>v_{\text{enfriamiento}} \sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}</math>.</p>

Tabla 3-6 Características de los ensayos de dilatometría y equipos de medida.

### c) Espectrometría de Masas (MS "Mass Spectrometry") acoplada al análisis térmico.

Esta técnica permite conocer los componentes de una muestra mediante la separación de iones gaseosos en función de su relación masa-carga ( $m/z$ ). Cuando se acopla a un equipo de análisis térmico, permite identificar los compuestos gaseosos generados como consecuencia de las reacciones que ocurren durante el calentamiento de la muestra.

Un espectrómetro de masas contiene tres unidades fundamentales: una fuente de iones, un selector y un detector. En la fuente de iones los gases se bombardean con partículas cargadas para ionizarlos y posteriormente separarlos en el selector en función de su relación masa/carga. Por último en el detector se mide la cantidad de iones detectados para cada relación masa/carga.

Los estudios de espectrometría de masas se acoplaron a los ensayos de análisis térmico diferencial y de dilatometría. Los equipos utilizados en cada tipo de ensayo se recogen en la Tabla 3-7.

Técnica/ Equipo acoplado	Espectrómetro de masas	Características
DTA/ SETSYS Evolution	Pfeiffer Omnistar 1-300 U.M.A Filamento de W	$V_{\text{Calentamiento}}=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Atmósfera inerte (Ar)
Dilatometría/ Netzsch 402 ES	QMS403 Aeólos Filamento de $\text{Y}_2\text{O}_3$ recubierto con iridio.	Ensayo C-Tabla 3-6

Tabla 3-7. Características de los ensayos de espectrometría de masas y equipos de medida.

En ambos equipos la fuente de iones funciona por bombardeo con electrones que se emiten al aplicar tensión al filamento. Las moléculas del gas se sitúan entre el ánodo y el cátodo y se ionizan por colisión con los electrones formando iones simples ó múltiples.

Si el proceso de ionización tiene lugar en condiciones estándar, la distribución relativa de los iones que se forman al ionizar un determinado compuesto es característica de este compuesto y lo identifica unívocamente. Por ejemplo, al analizar un compuesto simple como el  $\text{CO}_2$ , se detectan seis iones diferentes cuya distribución relativa está bien definida (Tabla 3-8). Cuanto mayor es el compuesto que se pretende analizar, mayor será el número de iones generados y más complicado es el espectro registrado.

Tipo	Ión	m/z	I <sub>Relativa</sub> (%)
Iones Moleculares	$\text{CO}_2^+$	44	100
	$^{13}\text{CO}_2^+$ (isotopo)	45	1
Fragmentos	$\text{C}^+$	12	10
	$\text{O}^+$	16	12
	$\text{CO}^+$	28	12
Iones de doble carga	$\text{CO}_2^{2+}$	22	2

Tabla 3-8. Intensidad relativa de los productos de la ionización del compuesto  $\text{CO}_2$ .

En las medidas realizadas se han monitorizado de manera continua valores concretos de m/z, que corresponden con los iones que previsiblemente se generaran en la ionización de los gases que se recogen durante la sinterización. Las masa monitorizadas son las siguientes: 12 (C), 14 (N), 15 ( $\text{CH}_3$ ), 16 ( $\text{CH}_4$ , O), 17 (OH), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 (CO,  $\text{N}_2$ ), 32 ( $\text{O}_2$ ) y 44 ( $\text{CO}_2$ ).

#### IV Análisis de superficies mediante espectroscopia de fotoelectrones (XPS).

La espectroscopia de fotoelectrones ó XPS ("X Ray Photoelectron Spectroscopy"), es también conocida como ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis"). El principio de la técnica se basa en la ionización de los átomos de la superficie de la muestra mediante radiación monoenergética de rayos X. Normalmente se utilizan fuentes de Mg-K $\alpha$  ó de Al-K $\alpha$  que producen radiación X con energías características.

Si un electrón de las capas internas del átomos absorbe un fotón de rayos X con energía  $h \cdot \nu$ , este electrón adquiere la energía suficiente como para escapar del átomo con una energía cinética  $E_c$ .

$$E_c = h \cdot \nu - E_b - \phi \quad \text{eq. 3-1}$$

En la ecuación eq. 3-1  $E_b$  es la energía de ionización y  $\phi$  es la función de trabajo, que es característica del espectrómetro. Como la energía del fotón ( $h \cdot \nu$ ) viene determinada por la fuente de rayos X utilizada, la energía de ionización puede calcularse a partir de la eq. 3-1.

Una de las ventajas más importantes de la técnica XPS es la posibilidad de identificar (mediante análisis de alta resolución) diferentes estados químicos de un mismo compuesto, en base a las energías cinéticas de los fotoelectrones emitidos.

El instrumento utilizado en este estudio es un PHI 5500. Se utilizó una fuente monocromática de Al-K $\alpha$  con  $h\nu=1486.6$  eV. Los rayos X producidos irradian una superficie de la muestra de aproximadamente 0.8 mm de diámetro.

Los estudios realizados pueden clasificarse en tres grupos:

**a) Análisis de la superficie del polvo de aleación maestra.**

El objetivo de estos análisis es conocer la composición química de la superficie de los polvos de aleación maestra. Se analizaron dos fracciones de polvo de diferente tamaño de partícula: entre  $125\text{-}45\text{ }\mu\text{m}$  y  $< 45\text{ }\mu\text{m}$ . Una vez analizada la superficie del polvo, se elimina mediante bombardeo con iones de Ar (ó sputtering) una capa de un espesor determinado de la superficie de la muestra. De esta forma es posible obtener un perfil de composición en profundidad. En este caso se han realizado análisis a distancias de 1, 3, 5, 7, 10 y 20 nm desde la superficie inicial<sup>III</sup>.

**b) Tratamientos térmicos a bajas temperaturas.**

Con estos estudios se pretende analizar los cambios que tienen lugar en la composición química de la superficie de la muestra como consecuencia de los procesos de reducción/oxidación que ocurren durante el calentamiento.

Para esto se utilizaron compactos en verde de Fe-20AM-0.6C (%) que se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (400 °C, 600 °C, 800 °C y 1000 °C) durante 1 hora en un horno de vacío ( $\sim 10^{-6}$  mbar). El horno está acoplado al analizador mediante un sistema de transferencia en ultra alto vacío, de manera que es posible analizar la superficie de la muestra tras el tratamiento, sin que esta haya entrado en contacto con la atmósfera. La Fig. 3-4 presenta un esquema de la configuración utilizada.

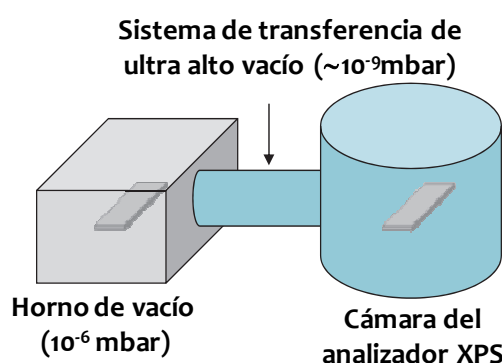


Fig. 3-4. Configuración del sistema utilizado para el análisis superficial de las muestras tras los tratamientos térmicos.

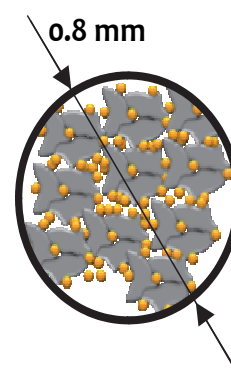


Fig. 3-5. Área de análisis en XPS. En los ensayos realizados sobre mezclas se analizan simultáneamente tanto el polvo base como la aleación maestra.

Tanto el polvo base de hierro como el polvo de aleación maestra utilizados presentaban una distribución de tamaño de partícula centrada en las  $75\text{ }\mu\text{m}$ . Teniendo en cuenta que el área de análisis es de 0.8 mm de diámetro se puede considerar que cada espectro registrado corresponde al análisis de más de 100 partículas de la mezcla de polvo incluyendo partículas del polvo base y de la aleación maestra.

<sup>III</sup> El tiempo necesario para eliminar de la superficie una capa de un espesor determinado se calcula a partir de una calibración con una lámina de TaO<sub>5</sub>, ya que la velocidad a la que se eliminan las capas superficiales en el TaO<sub>5</sub> es muy similar a la del óxido de hierro.

Después de cada tratamiento térmico se analizó tanto la superficie inicial de la muestra como los distintos perfiles de profundidad generados mediante bombardeo de la superficie.

### c) Análisis de las superficies de fractura.

Con el fin de conocer las especies presentes en la superficie de fractura de los aceros modificados se utilizó una unidad de fractura acoplada a la cámara de XPS que permite romper las muestras y transportarlas en ultra alto vacío hasta la cámara de análisis. De esta forma la superficie de fractura no entra en contacto con la atmósfera antes de ser analizada.

Los análisis se realizaron sobre muestras sinterizadas a 1120°C y 1250°C en atmósfera de N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>, y sobre muestras sinterizadas a 1300°C en atmósfera de Ar e H<sub>2</sub> para estudiar el efecto de la temperatura de sinterización y de la atmósfera.

## V Análisis Químico.

El análisis químico de los aceros sinterizados permite evaluar el contenido de carbono y oxígeno tras la sinterización, que es indicativo de la efectividad de los procesos de reducción/oxidación que hayan tenido lugar.

El contenido en oxígeno y nitrógeno se mide con un analizador LECO-TC500. La muestra introducida se funde en una atmósfera de Helio de manera que el oxígeno gaseoso que desprende la muestra se combina en forma de CO y se cuantifica en un detector de infrarrojos. El nitrógeno en estado molecular se detecta mediante una célula termo-conductora.

El carbono se analiza en un LECO-CS200 que detecta el carbono por gasometría. En este equipo la muestra se calienta en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno purificado que transporta los gases producidos a varias trampas; una de polvos, una de sulfuros y un convertidor catalítico (para pasar el CO a CO<sub>2</sub>). Posteriormente los gases entran al analizador de CO<sub>2</sub>, donde desplazan un volumen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido. Cuando la combustión termina, los gases pasan a un recipiente con KOH en solución que absorbe el CO<sub>2</sub>. La diferencia de volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtenida es usada como medida del CO producido desde la muestra.

## VI Propiedades Físicas.

### a) Densidad y porosidad.

La densidad de los compactos en verde y de los aceros sinterizados se ha medido siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 2738:2000<sup>[9]</sup>, utilizando como sellante una laca de densidad 1.2 g/cm<sup>3</sup>.

La densidad relativa de las muestras, se obtiene de dividir la densidad medida mediante el método de Arquímedes que se describe en la norma UNE-EN ISO 2738:2000 ( $\rho_{\text{Arquímedes}}$ ), entre la densidad teórica calculada a partir de la regla de las mezclas ( $\rho_{\text{teórica}}$ ) según la eq. 3- 2.

$$\rho_{\text{relativa}}(\%) = \frac{\rho_{\text{Arquímedes}}}{\rho_{\text{teórica}}} \cdot 100 \quad \text{eq. 3- 2}$$

La porosidad total se estima a través de la ecuación (eq. 3- 3).

$$P_{\text{Total}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Arquímedes}}}{\rho_{\text{teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{eq. 3- 3}$$



Para calcular la porosidad cerrada de las muestras se midió la densidad utilizando un picnómetro de helio. La densidad medida con el picnómetro resulta inferior a la calculada por Arquímedes porque el Helio es capaz de penetrar en la porosidad abierta y por tanto no la tiene en cuenta en el cálculo del volumen. La porosidad cerrada se calcula a partir de la eq. 3- 4 y la porosidad abierta mediante diferencia con la porosidad total eq. 3- 5.

$$P_{cerrada}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100 \quad \text{eq. 3- 4}$$

$$P_{abierta}(\%) = P_{Total} - P_{cerrada} \quad \text{eq. 3- 5}$$

#### b) Variación Dimensional.

La variación dimensional se calcula como diferencia entre la longitud de la pieza en verde y la de la pieza sinterizada siguiendo la norma UNE-EN 24492:1999 <sup>[10]</sup>.

### VII Propiedades Mecánicas.

Para conocer la modificación en las propiedades que se produce al añadir pequeñas cantidades de aleación maestra a un acero Fe-C, se realizaron ensayos de dureza, tracción e impacto en los distintos aceros sinterizados.

Las normas utilizadas en la realización de los distintos ensayos se detallan en la Tabla 3-9.

Ensayo	Norma UNE	Referencia
Dureza Vickers HV <sub>30</sub>	UNE-EN ISO 6507-1	[11]
Tracción a temperatura ambiente	UNE-EN 10002-1:2002	[6]
Impacto con péndulo Charpy 50J	UNE-EN 25754:1999	[7]

Tabla 3-9. Ensayos utilizados para medir las propiedades mecánicas.

## VIII Microscopía.

El análisis microestructural se llevo a cabo utilizando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

### a) Microscopía Óptica.

Las probetas se prepararon siguiendo el procedimiento metalográfico convencional. La selección de un ataque adecuado permitió revelar en la medida de lo posible la microestructura. La Tabla 3-10 recoge la selección de ataques utilizados.

Ataque	Composición	Características	Ref.
Nital 2%.	2 ml HNO <sub>3</sub> 98 ml de etanol.	Revela los bordes de grano de la ferrita.	
Picral 4%	4 g ácido pícrico 100 ml de etanol.	Crea contraste entre la martensita y la austenita retenida.	[12, 13]
Nital-Picral	4 g ácido pícrico 2ml de HNO <sub>3</sub> 100ml etanol.	Crear contraste entre perlita y bainita y entre martensita y bainita inferior.	
Ataque Lepera	50ml Picral 4% 5 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50ml agua destilada.	Revela la bainita en tono marrón oscuro, la martensita en blanco y la ferrita y austenita en marrón claro.	[14]
Ataque a color	0.5g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10ml HCl 100ml metanol.	Se forma un óxido estable en la superficie de la muestra. La luz se refleja desde la superficie del metal y de la película de óxido y se obtiene una interferencia que depende, entre otras cosas, del espesor y del índice de refracción del óxido.	[15]

Tabla 3-10. Agentes de ataque utilizados en la caracterización microestructural.

### b) Microscopia Electrónica de Barrido.

En el microscopio electrónico de barrido se bombardea la muestra con un haz de electrones en condiciones de ultra alto vacío, y se detectan las señales emitidas. Las señales utilizadas para generar la imagen son electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Los electrones retrodispersados son direccionales, por lo que sólo revelan detalles de la muestra que estén en línea con el sistema de detección. Su número aumenta cuando aumenta el número atómico de los elementos de la muestra, permitiendo obtener contraste debido a composición. Los electrones secundarios, al no ser direccionales permiten apreciar detalles que forman una imagen de apariencia tridimensional (topografía).

El microscopio utilizado en este trabajo es un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 con una sonda EDAX-DX<sub>4</sub> de Philips. La sonda EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray), permite analizar la emisión de rayos X que proviene de la zona de la muestra que se está excitando. De esta forma proporciona información semicuantitativa de la composición de la muestra en determinados puntos ó áreas de la superficie.

Las superficies de fractura analizadas con XPS, se examinaron en un microscopio electrónico de barrido LEO 1550 Gemini, equipado con un analizador EDX Link ISIS.

## IX Mojado e Infiltración de las Fases Líquidas.

### a) Equipo de medida y condiciones de ensayo.

Los ensayos de mojado e infiltración se han realizado con un equipo DSAHT (“Drop Shape Analysis system for High Temperatures”) de la empresa Krüss. El equipo consiste de un horno con elementos calefactores de  $\text{MoSi}_2$  que dispone de una ventana de observación en uno de sus extremos (Fig. 3-6). A esta ventana de observación está acoplada una cámara que se conecta a un ordenador desde el que se monitoriza el proceso. Además, el equipo dispone de un sistema de vacío y de un sistema de entrada y salida de gases.

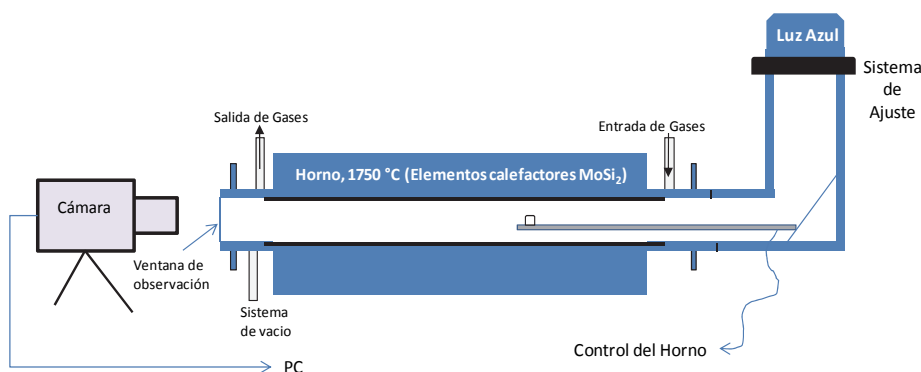


Fig. 3-6 Esquema del equipo de medida del ángulo de contacto para alta temperatura.

El conjunto muestra-substrato se introduce en el interior del horno en una bandeja de alúmina que dispone de un orificio central en el que está situado el termopar con el que se registra la temperatura de la muestra (Fig. 3-7).

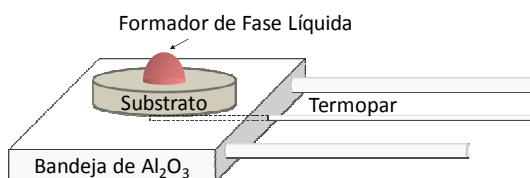


Fig. 3-7 Detalle de la disposición de la muestra. El termopar se encuentra en un orificio de la bandeja, debajo del substrato.

La cámara se controla a través del software Drop-Shape-Analysis DSA, que permite realizar un análisis de las imágenes adquiridas. La velocidad de captura de imágenes es ajustable, pudiéndose grabar hasta un máximo de 48 fps (frames per second) que corresponde aproximadamente a una imagen cada 21 ms.

### b) Experimentos.

Con el fin de evaluar tanto el mojado en el sistema fase líquida / substrato como la capacidad de infiltración del líquido en un substrato poroso, se han diseñado dos tipos de ensayos:

- Ensayos de mojado: En estos ensayos el substrato utilizado es un hierro sinterizado cuya superficie ha sido pulida para cerrar al máximo la porosidad. Calentando a una velocidad de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , se monitoriza la evolución del ángulo de contacto con la temperatura.

- Ensayos de infiltración: En este caso, el sustrato es un compacto en verde de hierro, con un nivel mayor de porosidad abierta. La velocidad de infiltración se describe a partir de la evolución de la altura de la gota con el tiempo (Fig. 3-8) utilizando la altura de la gota normalizada que se obtiene de dividir la altura de la gota en un instante del ensayo entre la altura inicial (inmediatamente después de formarse la gota).

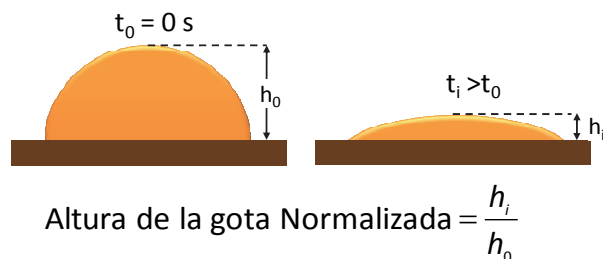


Fig. 3-8. Representación esquemática del cálculo del parámetro “altura de la gota normalizada” utilizado en los ensayos de Infiltración.

La Tabla 3-11 contiene los métodos de preparación y las técnicas de caracterización de los sustratos utilizados en cada tipo de ensayo.

Ensayo	Sustrato	Material	Preparación	Caracterización
Mojado	Fe Sinterizado	Polvo de Fe atomizado en agua	Compactación 850 MPa	Densidad y Porosidad UNE-EN ISO 2738 <sup>[9]</sup>
			Sinterización: 1250 °C, 1 hora N <sub>2</sub> -10H <sub>2</sub> -0.1CH <sub>4</sub> (vol.%) Pulido con polvo de alúmina para cerrar porosidad	
Infiltración	Fe Compacto en verde	Grado ASC100.29	Compactación 850 MPa	Rugosidad media (Ra) y altura máxima perfil (Rz) UNE-EN ISO 4287 <sup>[16]</sup>

Tabla 3-11. Preparación de los sustratos utilizados en los ensayos de mojado e infiltración.

Como formadores de fase líquida, se utilizaron muestras de aproximadamente 50mg de los lingotes de aleación maestra obtenidos según se describe en el apartado 3.1-II. Además se evaluó el mojado y la infiltración de un patrón estándar de Cu para utilizarlo como material de referencia. Los formadores de fase líquida utilizados se recogen en la Tabla 3-12.

Material	Características
Cu	Patrón de pureza estándar, T <sup>a</sup> fusión: 1083°C
AM2	Sistema de Aleación Fe-40Mn-15Si-1C
AM5	Sistema de Aleación Fe-40Mn-15Si-10Ni-1C

Tabla 3-12. Agentes de ataque utilizados en la caracterización microestructural.

### c) Simulación del proceso: DICTRA

El software DICTRA (Diffusion Controled TRAnsformation) permite simular, a partir de datos termodinámicos y datos de movilidad, la cinética de las transformaciones de fase basadas en la difusión y la evolución de la microestructura en sistemas de aleación multicomponente. Este software está estrechamente ligado a ThermoCalc, de donde obtiene todos los cálculos termodinámicos necesarios.

DICTRA se ha utilizado en la simulación de los estudios de mojado, para determinar la cinética del desplazamiento de la intercara cuando la fase líquida es capaz de disolver parte del sustrato.

La descripción del problema se esquematiza en la Fig. 3-9. Se define una celda cerrada de longitud 100- $\mu\text{m}$ , que contiene dos regiones del mismo tamaño: el líquido se encuentra a la izquierda y el hierro en fase austenita a la derecha. Si se considera el origen de coordenadas el extremo izquierdo de la celda, la intercara está situada inicialmente a 50- $\mu\text{m}$  del origen. Se define un mallado lineal con 25 puntos equidistantes en cada región, que serán los puntos en los que se realizan los cálculos de la simulación.

El objetivo de la simulación es determinar el desplazamiento de la intercara debido a los procesos disolutivos (Fig. 3-10), y predecir la composición en cada punto del sólido y del líquido en distintos instantes de tiempo.

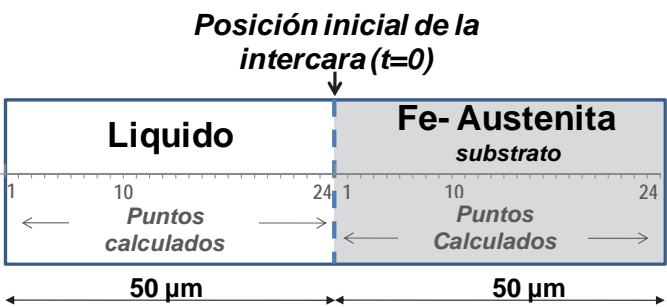


Fig. 3-9 Descripción del problema simulado con DICTRA.

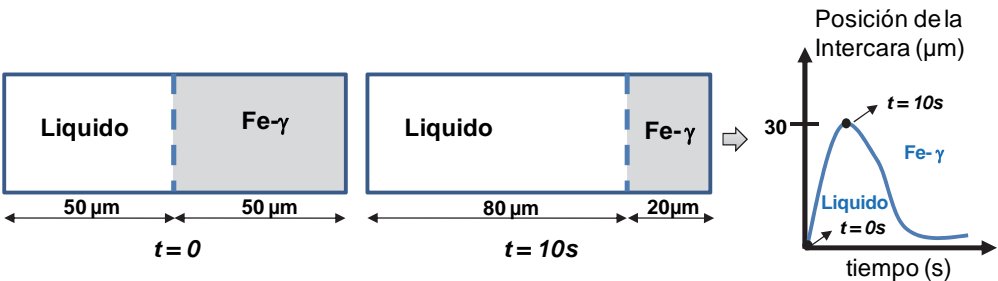


Fig. 3-10. Descripción del problema simulado con DICTRA. Evolución y representación de los resultados.

En todos los casos, la temperatura se ha considerado constante en la simulación, y el tiempo se ha hecho variar desde  $10^{-4}$  s hasta  $10^4$  s para estudiar la evolución del proceso disolutivo en el tiempo. Los parámetros utilizados en las simulaciones se recogen en la Tabla 3-13 en la que se detalla la temperatura para la que se realiza la simulación y las bases de datos que han utilizado para obtener los datos termodinámicos y de movilidad.

Fase Líquida	T(°C) simulación	Base de datos	
		Termodinámicos	Movilidad
AM1 (Fe-40Mn-17Si)	1150°C	TCFE5	MOB2
Cu	1087°C	TCBIN2	MOB2

Tabla 3-13. Parámetros de las simulaciones realizadas con DICTRA.

## Bibliografía

1. Andersson, J.O., T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, Calphad, 2002. **26**(2): 273-312.
2. Lukas, H., S.G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics The Calphad Method*. 2007.
3. Miodownik, A.P., K.H.J. Buschow, W.C. Robert, C.F. Merton, I. Bernard, J.K. Edward, M. Subhash, and V. Patrick, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier: Oxford. 2001, p. 6851-6855.
4. Du, H. and J.E. Morral, Journal of Alloys and Compounds, 1997. **247**: 122-127.
5. Gomez-Acebo, T., M. Sarasola, and F. Castro, Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2003. **27**(3): 325-334.
6. UNE-EN 10002-1:2002 - *Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente.*, 2002.
7. UNE-EN 25754:1999 *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Probeta sin entalla para ensayo de impacto. (ISO 5754:1978)*. I.I.O.f. Standardization), 1999.
8. Mie, G., ANNALEN DER PHYSIK, 1908. **25**: 377.
9. UNE-EN ISO 2738:2000 - *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta. (ISO 2738:1999)*. 2000.
10. UNE-EN 24492:1999 - *Polvos metálicos, con exclusión de los polvos para metal duro. Determinación de la variación dimensional asociada con la compactación y sinterización. (ISO 4492:1985)*. 1999.
11. UNE-EN ISO 6507-1:2006 - *Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo (ISO 6507-1:2005)*. 2006.
12. Höganäs Handbook for sintered components, 2007.
13. "ASM Handbook Committee" *ASM Metals Handbook*, G.F.V.V.e. 2004.
14. Lepera, F.S., Journal of Metals, 1980. **32**(3): 38-39.
15. Fosca, C., C. Merino, E. Otero, and P. Hierro, Rev. Metal. Madrid, 1996. **32**(4): 223-230.
16. UNE-EN ISO 4287:1999 - *Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial. (ISO 4287:1997+Technical Corrigendum 1)*. 1999.

## Diseño y Selección de Sistemas de Aleación

<b>4.1 Diseño de Sistemas de Bajo Punto de Fusión.....</b>	<b>72</b>
I Estudio del sistema Fe-Mn-Si-C con ThermoCalc. ....	72
II Efecto de los elementos de aleación. ....	73
<b>4.2 Criterios para la selección de Sistemas de Aleación.....</b>	<b>74</b>
<b>4.3 Validación de los datos obtenidos con ThermoCalc. ....</b>	<b>77</b>
I Fases Presentes.....	77
II Estudio de las temperaturas críticas de <i>Solidus</i> y <i>Liquidus</i> . ....	78
<b>4.4 Estudios de mojado e infiltración. ....</b>	<b>80</b>
I Estudios de Mojado. ....	81
II Estudios de Infiltración ....	85
<b>4.5 Selección de la composición de las Aleaciones Maestras. ....</b>	<b>87</b>
<b>4.6 Conclusiones Parciales.....</b>	<b>87</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>89</b>





En este capítulo se describe el proceso de selección de las composiciones que se han utilizado para fabricar las aleaciones maestras. El diseño de los sistemas de aleación se apoya en el uso del software de simulación termodinámica ThermoCalc, a través del cual se han identificado composiciones de bajo punto de fusión en el sistema Fe-Mn-Si-C y se ha estudiado el efecto que causan distintos elementos de aleación sobre dicha temperatura.

A partir de este estudio, se propone una lista de composiciones candidatas y se fabrican lingotes que sirven como prototipos para evaluar las fases presentes y las temperaturas de fusión. Además, estos lingotes se utilizan como formadores de fase líquida en estudios de mojado y de infiltración realizados sobre sustratos de hierro, con el fin de evaluar (mediante medidas macroscópicas) el comportamiento que podría tener la fase líquida formada durante la sinterización.

## 4.1 Diseño de Sistemas de Bajo Punto de Fusión.

### I Estudio del sistema Fe-Mn-Si-C con ThermoCalc.

En base a los estudios que se presentan en el Anexo-1, se ha decidido trabajar con la base de datos SSOL4 para estudiar el sistema Fe-Mn-Si-C. En la Fig. 4-1 se muestran las representaciones en ejes Composición-Composición y Composición-Temperatura de las líneas de intersección entre las superficies de *liquidus* (líneas univariantes de *liquidus*).

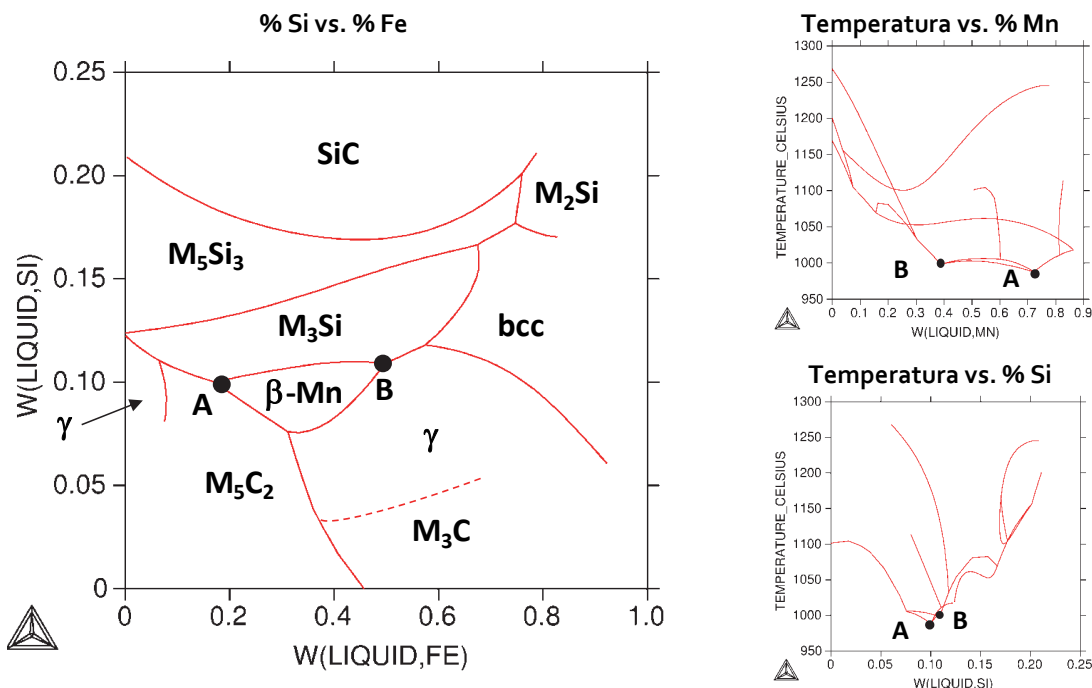


Fig. 4-1 Proyección de las líneas de intersección de las superficies de *liquidus* obtenida con ThermoCalc a partir de la base de datos SSOL4 para el sistema Fe-Mn-Si-C. Izq.: Proyección en ejes Composición-Composición. Dcha.: Proyección en ejes Composición-Temperatura.

En un sistema de  $n$ -componentes, los eutécticos están determinados por los puntos de intersección de  $n$ -líneas univariantes en los que las  $n$ -líneas quedan por encima de la intersección<sup>[1, 2]</sup>. En las proyecciones de las líneas univariantes del sistema Fe-Mn-Si-C (Fig. 4-1) no se observa ningún punto en el que intersequen 4 líneas univariantes, por lo que no se ha podido encontrar ninguna composición eutéctica para el sistema cuaternario. Se identifican dos puntos (A y B en la Fig. 4-1) en los que se produce la intersección de 3 líneas de *liquidus*, lo que significa que estas composiciones no fundirán completamente a una temperatura determinada, sino que presentaran un determinado rango de temperaturas de fusión.

Las características de las reacciones que tienen lugar en los puntos A y B se indican en la Tabla 4-1. La temperatura de *liquidus* es similar para ambas composiciones (988 °C en A y 998 °C en B), la diferencia principal se encuentra en la magnitud del rango de temperaturas de fusión, que será de menos de 1 °C para el punto A y de aproximadamente 40 °C para la composición B. Además, se observa una gran diferencia en el contenido en Mn entre ambos puntos.

Punto	Composición (%)	Reacción	Tª(°C)
A	17Fe-72Mn-10Si-0.9C	$L \rightarrow \beta\text{Mn} + \text{M}_5\text{C}_2 + L$	988.1
		$L + \beta\text{Mn} + \text{M}_5\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{Mn} + \text{M}_5\text{C}_2 + \text{M}_3\text{Si}$	987.7
B	49.7Fe-39Mn-11Si-0.3C	$L \rightarrow \beta\text{Mn} + \gamma + \text{M}_3\text{Si} + L$	998
		$L + \beta\text{Mn} + \gamma + \text{M}_3\text{Si} \rightarrow \beta\text{Mn} + \gamma + \text{M}_3\text{Si} + \text{M}_7\text{C}_3$	951

Tabla 4-1 Características de las reacciones que tienen lugar en los puntos A y B.

La evolución en la aparición de las diferentes fases puede observarse en los diagramas de la Fig. 4-2, obtenidos con ThermoCalc para las composiciones de los puntos A y B.

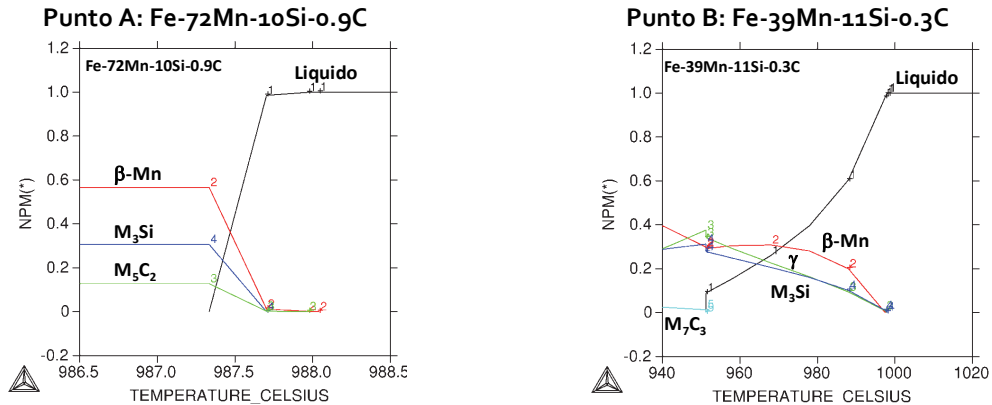


Fig. 4-2 Diagrama de fases estables para las composiciones correspondientes a los puntos A y B. Eje Y: %Molar de fase estable, Eje X: Temperatura (°C).

Estudios previos en aleaciones maestras con un 35 % de Mn indican que, cuando el Mn está formando solución sólida, la presión de vapor se reduce lo suficiente como para evitar pérdidas significativas durante la sinterización<sup>[3]</sup>. Es por esto que se ha decidido utilizar la composición del punto B, con un menor contenido de Mn, como punto de partida para el diseño.

## II Efecto de los elementos de aleación.

En la Fig. 4-3 se observan las modificaciones que se producen en los diagramas de fases al variar la cantidad de alguno de los elementos de aleación en el sistema Fe-40Mn-10Si-0.3C. Las temperaturas de *liquidus* se mantienen por debajo de los 1120 °C si el contenido de Mn está por encima del 30 %. Por encima del 30 % no se producen variaciones significativas de dicha temperatura. En el caso del Si, para conservar una temperatura de *liquidus* lo suficientemente baja, la composición está limitada en un rango de 8-16 %. Se observa que el elemento cuya composición es más crítica es el C, no debiendo superarse el 1.7 %.

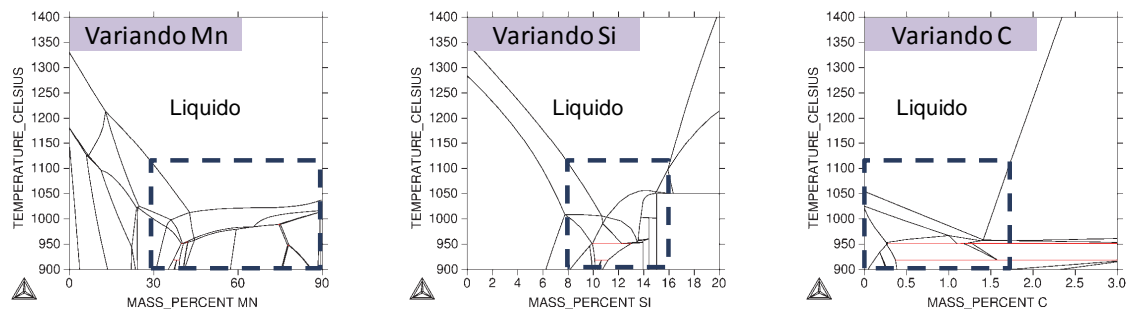


Fig. 4-3 Efecto de las variaciones en la composición del sistema Fe-40Mn-10Si-0.3C sobre las temperaturas de *liquidus*.

La cantidad de elementos de aleación de una aleación maestra Fe-Mn-Si-C con la composición de punto B sería del 50 %. Con el fin de aumentar el contenido de elementos de aleación en la aleación maestra, de manera que se reduzca lo máximo posible la cantidad de polvo que hubiera que añadir en mezcla, se ha estudiado cómo influye en la temperatura de fusión de la aleación la incorporación de otros elementos de aleación como el Cr y el Ni.

En la Fig. 4-4 se representa el efecto de estos dos elementos sobre una aleación con la composición correspondiente al punto B (Fe-40Mn-10Si-0.3C). Se observa que la adición de Ni hace que disminuya de manera casi lineal la temperatura de *liquidus*, sin embargo el Cr debe limitarse a contenidos por debajo del 10 %. La adición conjunta de Ni y Cr permite aumentar la concentración máxima de Cr a un 12 % (para un 10 % de Ni). Según los resultados obtenidos, la presencia de Ni favorece la disminución de las temperaturas de *liquidus*, y permite añadir mayores cantidades de Cr sin que aumente significativamente la temperatura de *liquidus*, de manera que podrían obtenerse aleaciones maestras con un 70 % de elementos de aleación.

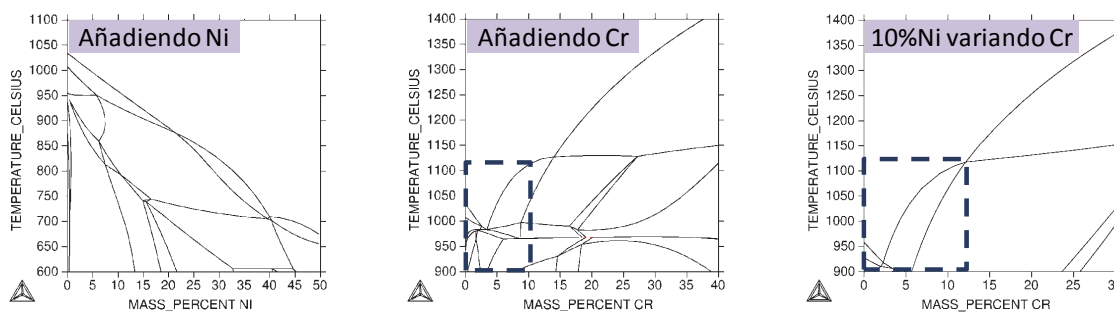


Fig. 4-4 Efecto de la adición de Cr y Ni al sistema Fe-40Mn-10Si-0.3C.

## 4.2 Criterios para la selección de Sistemas de Aleación.

Para la primera selección de composiciones, previa a la fabricación de los lingotes, se han considerado los siguientes factores:

- **Formación de Fase Líquida.**

La aleación maestra debe proporcionar una fase líquida durante la sinterización por lo que se han buscado composiciones que presenten bajas temperaturas de *solidus* y/o de *liquidus*.

Estudios previos acerca del diseño de aleaciones maestras se han dirigido hacia la búsqueda de composiciones eutécticas<sup>[2]</sup>, ó de sistemas que presenten un rango de fusión estrecho<sup>[4-8]</sup>. Esto permite obtener una cantidad controlada de líquido (que es función de la cantidad de aleación maestra añadida) en un rango relativamente corto de temperaturas. Si la aleación maestra presenta un rango de fusión ancho, para conseguir el 100 % de fase líquida será necesario un sobrecalentamiento con respecto a la temperatura a la que se forma el primer líquido. Considerando que partimos de un estado de no equilibrio, hay que tener en cuenta que durante este calentamiento tendrán lugar fenómenos de difusión y de solución-reprecipitación, por interacción de la fase líquida con el resto de componentes de la mezcla, que modificarán la composición del líquido, la fluidez, y la cantidad de líquido disponible. En este sentido, los rangos de fusión amplios presentan el riesgo de que no sea posible generar una cantidad suficiente de líquido, que el líquido no tenga la suficiente fluidez para distribuir de manera efectiva los

elementos de aleación ó que no esté presente durante el tiempo necesario para favorecer significativamente la difusión.

Aunque el uso de composiciones con rangos de fusión estrechos permite simplificar el estudio de los procesos que tienen lugar durante la sinterización en fase líquida, no se han descartado composiciones con rangos de fusión anchos ya que, en realidad, no plantean ninguna limitación tecnológica. Por el contrario, al formarse el líquido de manera gradual, podría incluso conseguirse un mejor control dimensional.

- **Incorporación de carbono en la aleación maestra.**

La presencia de carbono en la composición de la aleación maestra ha demostrado ser efectiva de cara a proteger de la oxidación a los elementos de aleación de elevada afinidad por el oxígeno, principalmente durante la etapa de calentamiento <sup>[3, 9-11]</sup>.

Debido al alto contenido en elementos afines por el oxígeno de las composiciones consideradas (más del 50 %), resulta interesante introducir carbono en las aleaciones. Cuando se añade carbono con el fin de proteger la aleación maestra de la oxidación se hace en general en cantidades por encima del 4 % <sup>[3, 9-11]</sup>. En las composiciones consideradas, sin embargo, el contenido en carbono se ha reducido a un 1 % ya que, como se vio en el apartado anterior, la temperatura de *liquidus* aumenta considerablemente con el contenido en C.

- **Evitar pérdidas de Mn por evaporación.**

La sublimación del Mn, debida a su elevada presión de vapor a las temperaturas de sinterización, puede dar lugar a pérdidas significantes de Mn en la superficie de las piezas sinterizadas. Como se comentó anteriormente, utilizando aleaciones maestras con un 35 % de Mn, se consigue reducir la presión de vapor de Mn lo suficiente para disminuir las pérdidas, manteniendo un cierto grado de sublimación que favorece la distribución en fase vapor en el compacto <sup>[3, 10]</sup>.

En la selección de aleaciones, se han evitado las composiciones con un elevado contenido de Mn para reducir lo máximo posible las pérdidas por evaporación.

- **Relación Mn/Si adecuada para mantener la estabilidad dimensional.**

El Si estabiliza la fase  $\alpha$  del hierro y, puesto que la auto-difusión del hierro en la ferrita es mucho más rápida que en la austenita, la presencia de Si acelera la sinterización. Esta activación de la sinterización mejora considerablemente las propiedades mecánicas, pero da lugar a excesivas contracciones. Estudios previos han demostrado que es posible compensar el efecto estabilizador de la ferrita del Si, mediante la adición de cantidades concretas de Mn (elemento  $\gamma$ -geno). En estos estudios se optimizan las cantidades de Mn y Si de forma que se compense la variación dimensional, a la vez que se maximizan las propiedades mecánicas, y se observa que debe conservarse uno de los siguientes ratios Mn/Si: 1/1.5, 2/2, 4/2.5 <sup>[12-14]</sup>. Puesto que los menores puntos de fusión se obtienen para bajos contenidos en Si (<10 %), la relación Mn/Si más favorable será 4/2. Sin embargo, esto implica utilizar contenidos de Mn por debajo del 20 % que no son compatibles con la obtención de bajos puntos de fusión. En este sentido, en la selección de composiciones se ha priorizado la formación de una fase

líquida, aunque se han seleccionado preferiblemente las composiciones que maximizan el contenido en Si minimizando el de Mn.

- **Minimizar las adiciones de aleación maestra.**

Uno de los criterios considerados en el diseño es el de maximizar el contenido de elementos de aleación presentes en el polvo de aleación maestra, de manera que se pueda minimizar la cantidad de aleación maestra que se necesita incorporar a la mezcla para conseguir un determinado nivel de propiedades. Se consideran las siguientes ventajas:

- Poder reducir el coste unitario de las piezas.
- Mantener la compresibilidad del polvo base.
- Poder reducir la variación dimensional, al disminuir el contenido de fase líquida.

La cantidad de aleación maestra que se añada al polvo base debe ser inferior al 5-6 % para mantener una compresibilidad adecuada en la mezcla. Así, para conseguir un contenido en elementos de aleación en torno al 3 % en la pieza final, la aleación maestra debe contener en torno a un 50 % de elementos de aleación.

En base a estos criterios, se han seleccionado 8 prototipos de sistemas de aleación que se recogen en la Fig. 4-5 (izq.). En la Fig. 4-5 (dcha.) se muestran las temperaturas de *solidus* y *liquidus* de los prototipos, calculadas con ThermoCalc a partir de la base de datos SSOL4.

- Sistema Base: Fe-Mn-Si.
- Adiciones de Carbono al Sistema Base: Aleaciones Fe-Mn-Si-C.
- Adiciones de Carbono y Cromo: Aleaciones Fe-Mn-(Si)-C-Cr.
- Adiciones de Carbono y Níquel al Sistema Base: Aleaciones Fe-Mn-Si-C-Ni.

P1	Fe-40Mn-17Si
P2	Fe-40Mn-20Si
P3	Fe-40Mn-15Si-1C
P4	Fe-36.7Mn-10.4Si-1.3C
P5	Fe-36Mn-8Cr-4.4C
P6	Fe-20Mn-12Si-20Cr-0.5C
P7	Fe-40Mn-10Si-15Cr-0.5C
P8	Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni

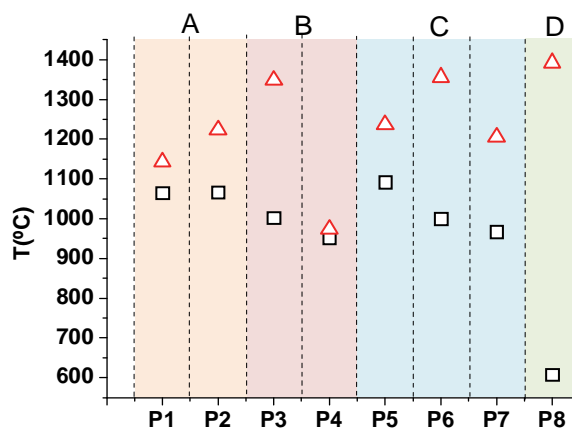


Fig. 4-5 Sistemas de aleación prototipo seleccionados para el estudio (izq.). Temperaturas de *solidus* y *liquidus* de los prototipos calculadas con el software ThermoCalc utilizando la base de datos SSOL4. El código de colores de la figura distingue las cuatro familias de composiciones que se han considerado.

En todos los casos la temperatura de *solidus* es lo suficientemente baja como para asegurar la presencia de una fase líquida (al menos parcial) durante una sinterización a 1120 °C. Conviene destacar que, de acuerdo con los datos proporcionados por el software, la presencia de Ni en la aleación maestra aumenta considerablemente el rango de fusión, como se observa en el prototipo 8 de la Fig. 4-5.

### 4.3 Validación de los datos obtenidos con ThermoCalc.

#### I Fases Presentes.

El estudio de las fases presentes mediante técnicas de difracción de rayos X se ha realizado para todos los prototipos, y los resultados obtenidos se recogen en el Anexo-2. A continuación se presentan los resultados obtenidos para los sistemas P1 y P2, unívocamente caracterizados.

Los prototipos P1 y P2 presentan un sistema de aleación Fe-Mn-Si. La Fig. 4-6 (izq.) muestra el diagrama de fases de una aleación Fe-40Mn-Si, en el que se varía el contenido de Si del 0-21 %. En este diagrama se indican las líneas que representan la composición de cada uno de los dos prototipos. En ambos casos, al enfriar el líquido aparece en primer lugar un sólido  $M_5Si_3$ . Según el diagrama, a medida que se enfría la aleación, la cantidad de fase  $M_5Si_3$  aumentará a la vez que disminuye la cantidad de fase líquida hasta alcanzar la temperatura del eutéctico, a la cual, todo el líquido presente se transformará en un microconstituyente eutéctico que contiene las fases  $M_5Si_3$  y  $M_3Si$ .

Los análisis de difracción de rayos X confirman la presencia de fases del tipo  $M_5Si_3$  y  $M_3Si$  en ambos prototipos (Fig. 4-6 dcha.). El pico más intenso para las fases  $Fe_3Si$  y  $Fe_5Si_3$  se encuentra en el mismo valor de  $2\theta$  ( $45.3^\circ$ ). La principal diferencia entre los patrones de difracción se encuentra en la intensidad relativa del segundo pico más intenso para el  $Fe_5Si_3$  (situado en  $73.9^\circ$ ), que es considerablemente mayor en el patrón del prototipo P2. Por lo tanto, puede interpretarse que la fase  $Fe_5Si_3$  está presente en mayor proporción en el prototipo 2, lo cual concuerda con el diagrama de fases obtenido con ThermoCalc. La intensidad relativa de los picos del  $Mn_5Si_3$  es similar en ambos difractogramas.

El enfriamiento rápido que experimentan los lingotes en el horno de fusión permite “congelar” las fases sólidas estables a alta temperatura en el diagrama de fases que se predice con el software. Además, se observa que un aumento en el contenido de Si en la aleación maestra favorece la aparición de compuestos intermetálicos del tipo  $Fe_5Si_3$ , lo cual concuerda con los datos que proporciona ThermoCalc.

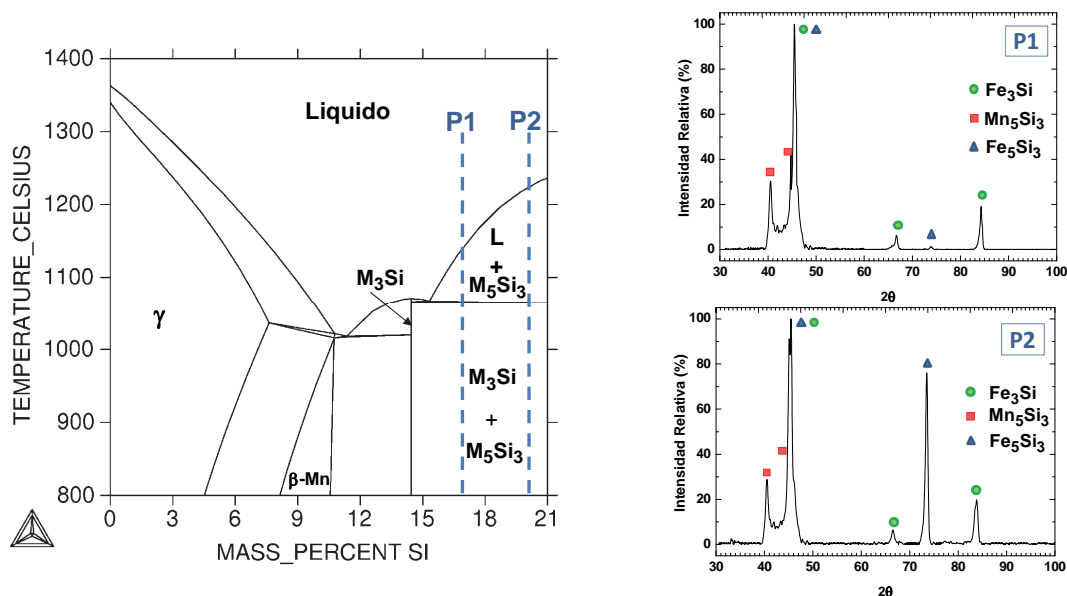


Fig. 4-6 (Izq.). Diagrama de fases del sistema Fe-40Mn-Si. Las líneas verticales indican la composición de los prototipos 1 y 2. (Dcha.) Patrón de difracción de rayos X de los lingotes P1 y P2.

El estudio metalográfico de los lingotes (Fig. 4-7) confirma la presencia de un componente eutéctico, y permite diferenciar dos fases de distinto contenido en Si (que corresponderían con las fases  $M_3Si$  y  $M_5Si_3$ ).

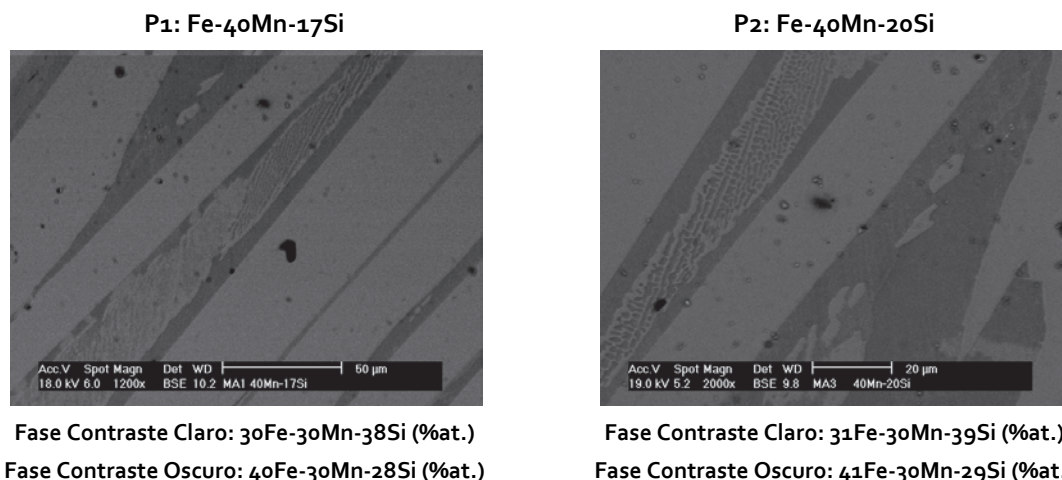


Fig. 4-7 Imágenes de SEM de los lingotes P1 y P2. La composición química obtenida mediante análisis con sonda EDX revela las diferencias de composición entre las fases de distinto contraste.

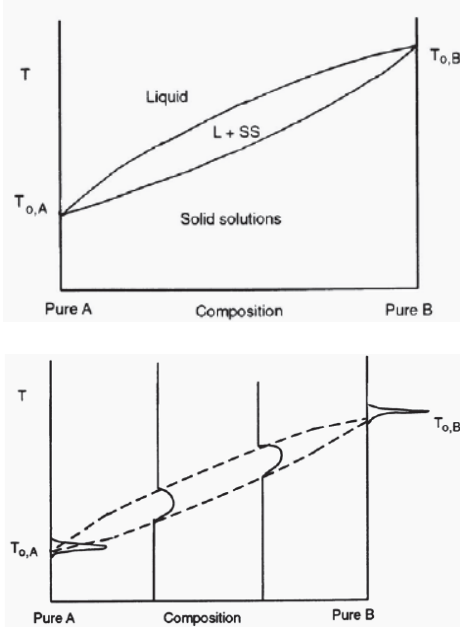
## II Estudio de las temperaturas críticas de *Solidus* y *Liquidus*.

Para comprobar las temperaturas de *solidus* y *liquidus* de los diferentes prototipos, se han llevado a cabo estudios de análisis térmico diferencial en los lingotes. Analizando la curva de calentamiento, la fusión se detecta como un pico endotérmico. Tal y como se indica en la Fig. 4-8, la curva de DTA permite obtener información acerca del diagrama de fases del sistema. En sistemas eutécticos, cuando la composición es diferente a la del eutéctico, se identificaran dos picos, una correspondiente a la temperatura de *solidus* y otro a la de *liquidus*. Cuando la composición esté muy cerca del eutéctico, ambos pueden solaparse de manera que en la señal registrada se observe un único pico. En este caso, el criterio comúnmente aceptado para determinar las temperaturas de *solidus* y *liquidus* es el siguiente: la temperatura de *solidus* se considera la temperatura a la que se detecta el primer cambio en la curva de calentamiento (onset del primer pico endotérmico), y la temperatura de *liquidus* la correspondiente al pico endotérmico de máxima temperatura <sup>[15]</sup>.

Por supuesto, un pico endotérmico en la curva de DTA no está necesariamente ligado a la aparición de una fase líquida, sino a un cambio de fase. En este sentido, los diagramas de fases que se predicen con ThermoCalc ayudan a confirmar el rango de temperaturas en el que “previsiblemente” la transformación puede deberse a un proceso de fusión. Además, resulta muy útil realizar un examen visual de las muestras para comprobar si ha habido fusión, y, en su caso, si esta ha sido total ó solo parcial.



### Sistemas con Solubilidad Mutua Total



### Diagramas de Fases Eutécticos

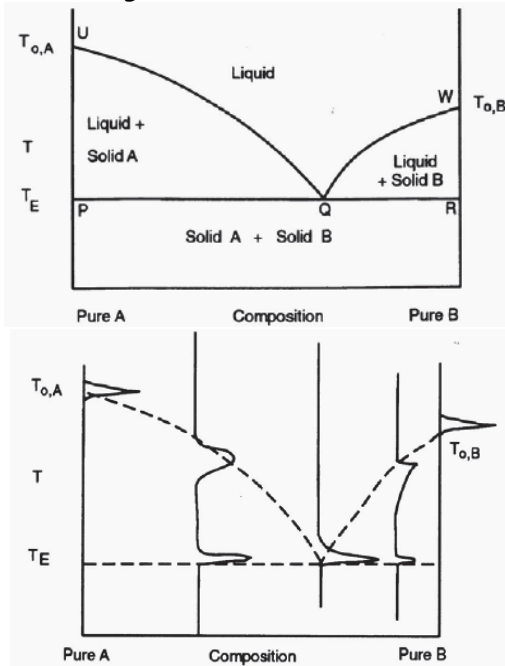


Fig. 4-8 Señal de DTA registrada durante el proceso de fusión para diferentes tipos de sistemas <sup>[16]</sup>.

En la Fig. 4-9 se representan las temperaturas de *solidus* y *liquidus* obtenidas con ThermoCalc para las distintas composiciones de los prototipos, y las temperaturas obtenidas experimentalmente sobre los lingotes. En general se observa un mayor desacuerdo entre los datos teóricos y los experimentales a medida que aumenta la complejidad del sistema (aumenta el número de elementos de aleación).

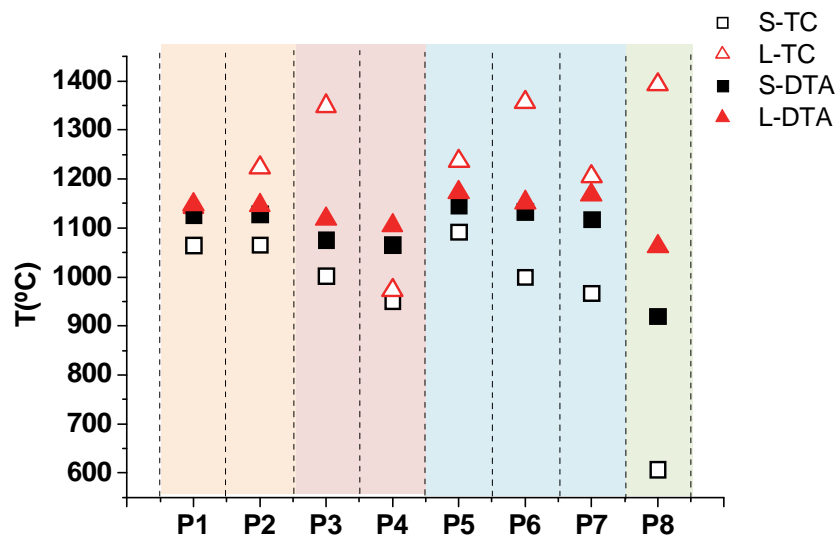


Fig. 4-9 Temperaturas de *solidus* y *liquidus* de los prototipos. S-TC y L-TC representan respectivamente la temperatura de *solidus* y *liquidus* calculadas con ThermoCalc. S-DTA y L-DTA son las temperaturas obtenidas analizando la curva DTA de los distintos lingotes.

El rango de fusión detectado durante la fusión de los lingotes es, en todos los casos, menor que la que predice ThermoCalc. Sin embargo, se observa que al añadir Ni el rango aumenta tal y como predecía ThermoCalc.

Las diferencias entre los valores experimentales y los teóricos pueden deberse a que la composición de los lingotes no sea exacta (por ejemplo, ha podido perderse Mn por evaporación durante el proceso de fusión), ó bien a que los lingotes han experimentado un enfriamiento forzado por gas a presión. Pero además de las variables experimentales, hay que considerar que cuando el número de elementos de aleación es muy alto, la precisión de los cálculos realizados con ThermoCalc disminuye.

Conviene tener en cuenta que, a pesar de que el enfriamiento rápido de los lingotes pueda provocar diferencias entre la simulación y los datos experimentales, este enfriamiento rápido es más cercano al que experimenta el metal durante la atomización, y en ese sentido, las condiciones de enfriamiento del lingote son parecidas a las que se tendrían en el polvo atomizado.

#### 4.4 Estudios de mojado e infiltración.

En el diseño de fases líquidas para mejorar la sinterización, además de las temperaturas de *solidus* y *liquidus* se han considerado dos características importantes:

- La capacidad del líquido para mojar y extenderse sobre la superficie del polvo base de hierro: características del mojado.
- La facilidad con que el líquido penetra en la red de poros entre partículas de hierro: capacidad de infiltración.

La diferencia entre los ensayos de mojado e infiltración se encuentra en el tipo de sustrato sobre el que se realiza el ensayo. En los ensayos de mojado se utilizan sustratos sinterizados y pulidos hasta cerrar la porosidad, mientras que en los de infiltración se utilizan sustratos en verde con un cierto grado de porosidad abierta con el fin de “simular” las condiciones del entorno en el que se forma la fase líquida. Los resultados de la caracterización de los distintos sustratos se muestran en la Tabla 4-2.

Ensayo	Sustrato	Características
Mojado	Sinterizado	$\rho=7.4 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 1%
Infiltración	Compacto en Verde	$\rho=7.4 \text{ g/cm}^3$ Porosidad Abierta = 7%

Tabla 4-2 Características de los sustratos utilizados en los ensayos de Mojado e Infiltración.

Dado que la composición de los prototipos es parecida, se espera un comportamiento similar de las fases líquidas. Sin embargo, debido al coste añadido que implica la adición de Ni, se ha considerado interesante estudiar su efecto sobre las propiedades de mojado de la fase líquida. Por ello, tanto en los estudios de mojado como en los de infiltración, se han utilizado dos de los prototipos fabricados: P3 (Fe-40Mn-15Si-1C) y P8 (Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni).

En el Anexo-3 se presenta un estudio de mojado e infiltración para el sistema Fe-Cu en el que se evalúa la influencia de la atmósfera y de la presencia de carbono en el substrato. Dichos ensayos de mojado se realizaron sobre substratos densos, mientras que los ensayos que se presentan en este capítulo se han realizado sobre substratos sinterizados en los que se ha cerrado la porosidad mecánicamente. El objetivo es evaluar el mojado sobre el mismo hierro base que se utilizará en la posterior ruta de procesamiento de los aceros.

Los resultados se discuten a partir de la comparación entre las características de mojado e infiltración del cobre con las de los dos prototipos seleccionados.

## I Estudios de Mojado.

La primera diferencia fundamental entre los prototipos estudiados y el cobre se encuentra en el proceso de fusión. Mientras que en el caso del cobre la fase líquida se forma rápidamente al alcanzar la temperatura de fusión, en los prototipos de aleación maestra se observa un rango de temperaturas de fusión. La Fig. 4-10 muestra el proceso de formación de fase líquida en los ensayos de mojado realizados con los prototipos. Se observa que la evolución de la formación de la gota tiene lugar en un rango de 60 °C en el prototipo P3, y de 30 °C en el P8.

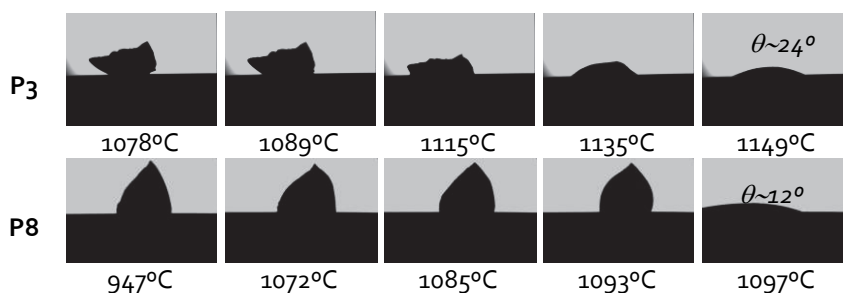


Fig. 4-10 Proceso de formación de la fase líquida en los prototipos de aleación maestra durante los ensayos de mojado en atmósfera reductora.

### a) Mojado en atmósfera reductora.

La evolución del ángulo de contacto en atmósfera de  $N_2-10H_2$  para las tres fases líquidas estudiadas se presenta en la Fig. 4-11. Nada más fundir, el cobre presenta un ángulo por debajo de los 20°, que evoluciona hasta 0° en aproximadamente 1 min. En el caso de los prototipos, la primera parte de la curva representa el proceso de formación de la fase líquida que se observa en la Fig. 4-10 y se caracteriza por la coexistencia entre un líquido y un sólido en equilibrio. En el prototipo P3 el ángulo de contacto se estabiliza en torno a los 24°, y no se detecta evolución después del proceso de fusión. En el caso del prototipo P8, una vez formada la gota, el ángulo evoluciona ligeramente desde los 20 hasta los 12°. Se obtienen valores bajos de ángulo de contacto para los prototipos propuestos, aunque no se mejoran las propiedades de mojado del cobre. La presencia de Ni en el prototipo P8, favorece el mojado y permite obtener ángulos de contacto en el entorno de los 10°.

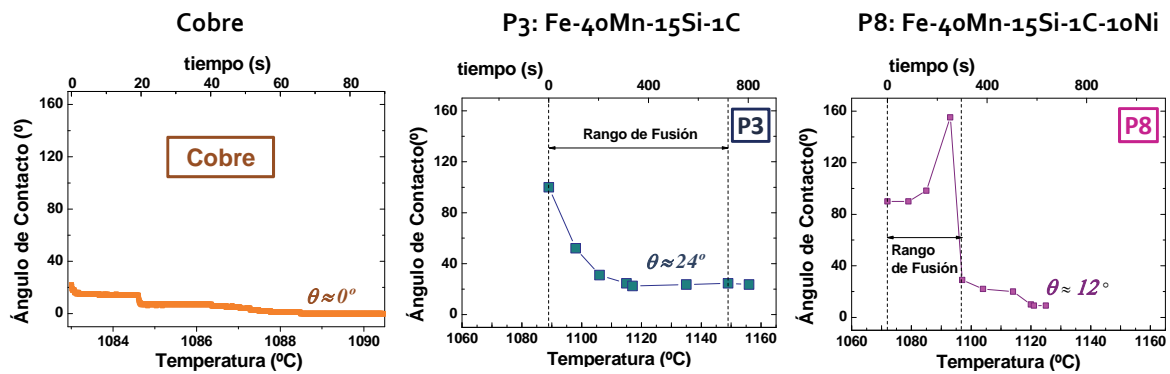


Fig. 4-11 Evolución del ángulo de contacto en atmósfera de  $N_2-10H_2$ .

Para conocer la naturaleza del proceso de mojado (reactivo, disolutivo ó inerte), se ha estudiado la sección transversal de las probetas tras los ensayo de mojado (Fig. 4-12). En el caso del Cu se observa que la superficie del substrato inicial no ha sufrido modificaciones apreciables, mientras que en los ensayos realizados con los prototipos de aleación maestra se ha formado un cráter como consecuencia de la disolución del substrato. Además, con los prototipos de aleación maestra, se observa una zona en la parte inferior de la gota, cerca de la intercara, que presenta una porosidad redondeada. Esto puede atribuirse al efecto "Kirkendall" provocado por la diferente velocidad de difusión de las especies en la intercara. En estas condiciones, puede ocurrir que el flujo de vacantes no esté compensado y éstas formen poros por coalescencia.

Se sabe que en los sistemas en los que tiene lugar un fenómeno de mojado disolutivo, el ángulo de contacto evoluciona hacia valores menores a medida que progresa el proceso de disolución [17-19]. Este es el caso de las aleaciones prototipo utilizadas, en las que el bajo ángulo de contacto alcanzado se debe a los procesos de disolución. La disolución tiene lugar en dos etapas, en un primer momento el líquido disuelve parte de la superficie con la que está en contacto, hasta que se satura en la composición del substrato [20, 21]. Una vez que el líquido que está en contacto con el substrato está saturado, tienen lugar los llamados "flujos de Marangoni" que facilitan el desplazamiento del líquido que se encuentra en la parte superior de la gota hacia la zona de contacto con el substrato [22, 23]. La renovación del líquido presente en la intercara hace posible que continúe el proceso de disolución.

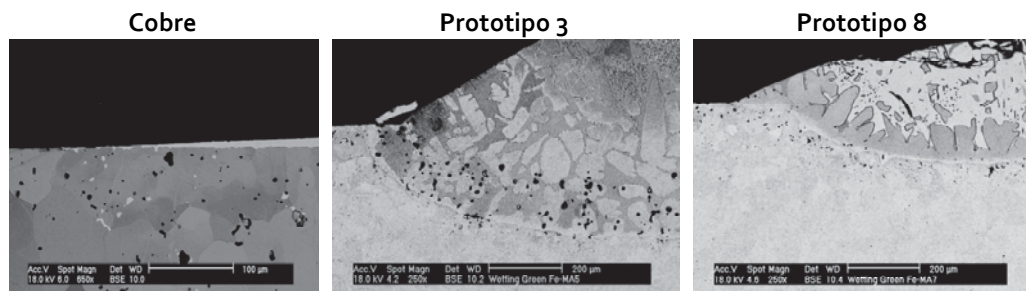


Fig. 4-12 Sección transversal de las probetas después del ensayo de mojado en  $N_2-10H_2$ .

Para conocer la magnitud y la cinética de la disolución, se han realizado simulaciones con el software DICTRA [24] de las que se obtiene información sobre el desplazamiento de la intercara y sobre las modificaciones en la composición de la gota y del substrato con el tiempo. De acuerdo con las gráficas de posición de la intercara de la Fig. 4-13 el desplazamiento máximo más de 15 veces mayor con el prototipo P3 que con el Cu, y en ambos casos se alcanza en los primeros 10 s.

La cinética obtenida en esta simulación correspondería a la de la primera etapa de disolución (que termina cuando el líquido de la intercara se satura en la composición del sustrato).

Sin embargo, en las medidas experimentales la evolución del mojado debida a los procesos disolutivos es más lenta debido a la posterior actuación de los flujos de Marangoni.

En la Fig. 4-15 se indican los cambios en la composición de la gota y del sustrato con el tiempo. En el caso del Cu, se utiliza como referencia el contenido de Cu en la gota y en el sustrato (inicialmente en el sustrato debe ser cero). Para el prototipo P3 sin embargo, se ha utilizado la concentración de Fe en la gota y el sustrato (inicialmente en el sustrato será del 100 %.) Se observa que para el mayor tiempo simulado (10000 s  $\sim$  2.8 h), la diferencia de composición entre sustrato y gota ha disminuido más en el prototipo P3 que en el Cu, lo que indica una mejor distribución de los elementos de aleación al menos en la intercara gota-sustrato. En este sentido, se entiende que los procesos disolutivos pueden ser beneficiosos en la sinterización, ya que ayudaran a acelerar la homogeneización de los elementos de aleación.

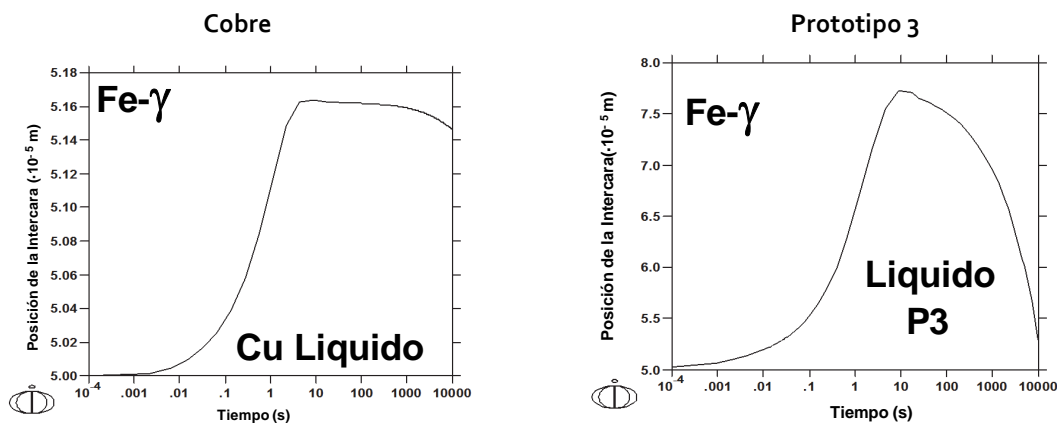


Fig. 4-13 Simulación de las modificaciones que ocurren en la intercara entre un sólido y un líquido. Desplazamiento de la intercara con el tiempo

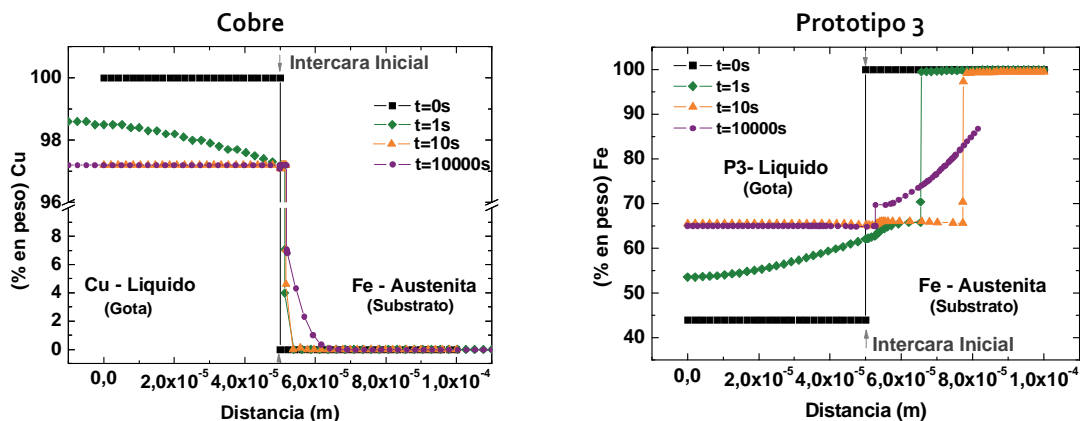


Fig. 4-14. Simulación de DICTRA en la que se representa la concentración de Cu (izq.) ó Fe (dcha.) en el sustrato y en la gota, en distintos instantes de tiempo.

Cuando el sistema sustrato-gota no es inerte la interacción entre ambos puede darse en forma de disolución ó de reacción. En el último caso, se observan en la intercara la presencia de compuestos intermetálicos producto de dicha reacción. La formación de compuestos intermetálicos en los ensayos realizados con los prototipos se descarta a partir del análisis

metalográfico que se presenta en la Fig. 4-15, donde se observa que para ambos prototipos, la composición varía gradualmente entre la gota y el sustrato, sin que en ningún caso se hayan encontrado compuestos de estequiometría fija.

Según los estudios realizados, puede afirmarse que los procesos que tienen lugar entre las fases líquidas formadas por los prototipos propuestos, y el sustrato de hierro son de carácter puramente disolutivo. En el Cu, sin embargo, no se producen fenómenos de disolución significativos debido a la baja solubilidad del hierro en el Cu líquido a las temperaturas de ensayo (<3 %).

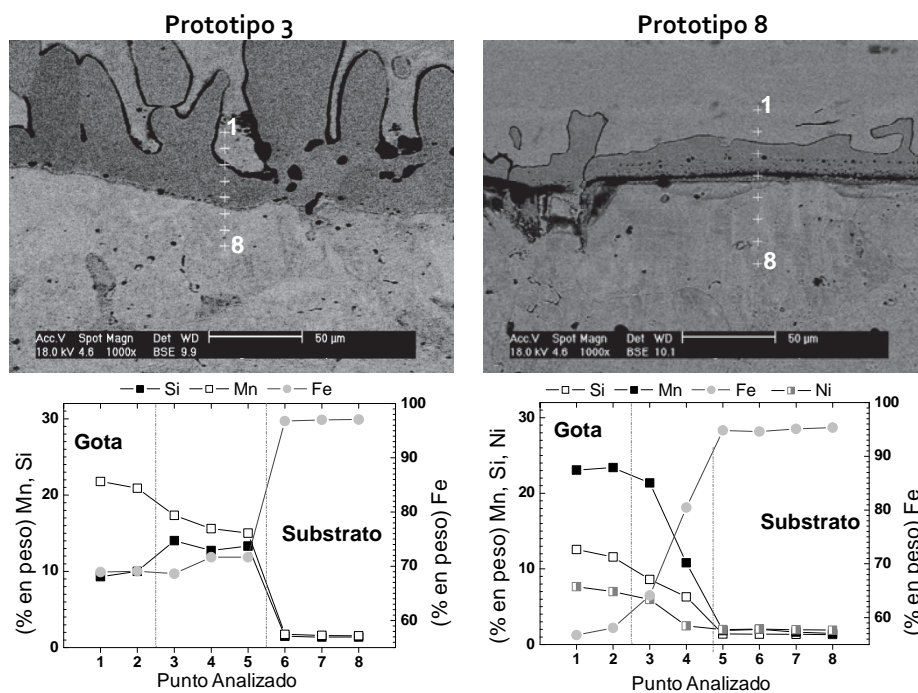


Fig. 4-15 Análisis metalográfico de la intercara entre la gota y el sustrato para los prototipos P3 y P8 (arriba). La evolución de la composición en distintos puntos de la intercara (abajo) se ha llevado a cabo mediante la sonda EDAX acoplada al SEM.

#### b) Mojado en atmósfera inerte.

Una vez conocida la naturaleza de los procesos de mojado tanto para el cobre como para los prototipos de aleación maestra, se han realizado ensayos similares a los anteriores en los que se sustituye la atmósfera reductora de  $N_2-10H_2$  por una atmósfera inerte de Ar. El óxido de hierro que cubre la superficie del sustrato se reduce en atmósferas que contienen  $H_2$  a temperaturas en torno a los 400 C, de manera que a la temperatura a la que se forma la fase líquida, está en contacto con una superficie al menos parcialmente libre de óxidos. Sin embargo, cuando se utiliza una atmósfera inerte, la reducción de los óxidos de hierro solo puede llevarse a cabo en presencia de carbono a través de la reacción carbotérmica [25-28].

En todos los ensayos de mojado se han utilizado sustratos de hierro, sin adiciones de carbono, por lo tanto, en atmósfera inerte no hay ningún agente reductor disponible.

La ausencia de agentes reductores en atmósfera inerte hace que en la superficie sobre la que se sitúa la gota no haya tenido lugar ningún proceso de reducción del óxido de hierro y como consecuencia de esto, los ángulos de contacto que se obtienen en los ensayos en Ar son considerablemente más altos que en  $N_2-10H_2$  (Fig. 4-16).

En el caso del Cu el ángulo pasa de  $0^\circ$  en atmósfera de  $N_2-10H_2$  a  $120^\circ$  en atmósfera de Ar, que implica cambiar de unas condiciones de mojado excelentes, a otras de no mojado ( $\theta > 90^\circ$ ).

En la evolución del mojado del prototipo P8 se ha considerado como instante inicial el momento en que se forma completamente la gota (equivalente al punto en el que termina el rango de fusión indicado en la Fig. 4-10). El ángulo de contacto nada más formarse la gota tiene un valor en torno a los  $100^\circ$  (condiciones de no mojado), lo que indica que la ausencia de procesos de reducción perjudica de manera importante al mojado. Sin embargo, en la gráfica del prototipo P8 se observa que a partir de los 100 s tiene lugar una evolución del ángulo de contacto hacia valores inferiores. Finalmente, en torno a los 400 s (6.7 min) desde la formación de la gota, el ángulo de contacto se estabiliza en torno a los  $10^\circ$ , aproximadamente el mismo valor que se obtenía en los ensayos realizados en  $N_2-10H_2$ .

El hecho de que se obtenga un valor de estabilización del ángulo de contacto similar en ambos tipos de atmósfera, se debe muy probablemente a los procesos de disolución descritos anteriormente. A pesar de que existe una capa de óxido en la superficie del sustrato, la capacidad de la fase líquida para disolver este óxido de hierro hace que se elimine la barrera inicial, de manera que los procesos disolutivos que favorecen el mojado puedan tener lugar de la misma manera que se ha descrito anteriormente. El bajo ángulo de contacto logrado con los prototipos de aleación maestra se debe a la capacidad de estos para disolver al sustrato, lo cual se confirma con el hecho de que el ángulo final alcanzado sea independiente del tipo de atmósfera.

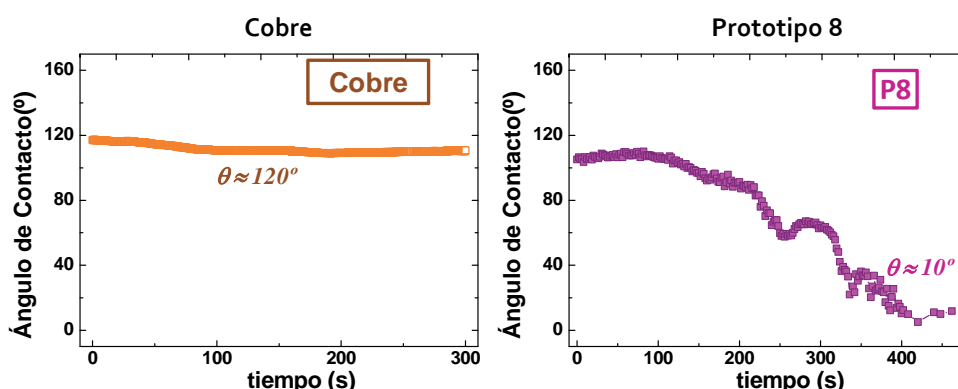


Fig. 4-16 Evolución del ángulo de contacto en atmósfera de Ar.

## II Estudios de Infiltración

Los ensayos de infiltración se han llevado a cabo en atmósfera reductora. El formador de fase líquida se coloca en la superficie de un sustrato poroso de manera que al fundirse el líquido penetre en el interior de la red de poros del sustrato. Para medir el grado de infiltración, se registra la evolución de la altura de la gota normalizada con el tiempo desde el momento en que comienza a formarse la fase líquida (Fig. 4-17).

Se observa que la evolución del proceso de infiltración en el caso del Cu tiene lugar en tres etapas. En primer lugar el líquido se infiltra rápidamente en la red de poros y la altura de la gota disminuye bruscamente en los primeros 50 s. A continuación se sucede una segunda etapa en la que la cinética de infiltración se hace más lenta. Por último, la altura se estabiliza en cero cuando el líquido se ha infiltrado completamente en el sustrato, que corresponde con la etapa 3.



En los prototipos, las gráficas de infiltración se representan a partir del instante en el que se detecta al primer indicio de fusión (principio del rango de fusión). Es por esto, que los cambios bruscos que se aprecian en las curvas correspondientes a los prototipos, no pueden atribuirse a fenómenos de infiltración, sino al cambio de morfología que tienen lugar al formarse completamente la gota. Una vez que se ha formado la gota no se observa evolución de la altura, la cual alcanza un valor estable que en ninguno de los casos llega a ser cero, es decir, el líquido no consigue infiltrarse totalmente en la red de poros del sustrato.

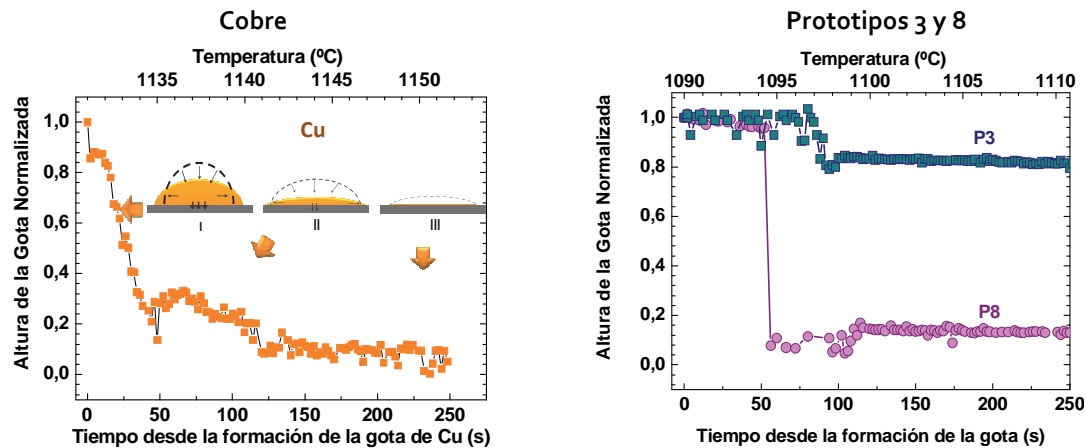


Fig. 4-17 Ensayos de Infiltración en atmósfera de  $N_2-10H_2$ . Evolución de la altura de la gota de líquido con el tiempo desde el inicio de la formación de la gota de líquido en la superficie del sustrato poroso.

El estado final de las probetas infiltradas se observa en la Fig. 4-17. Se aprecia como el Cu ha penetrado completamente en el sustrato. Sin embargo, en el caso de las aleaciones maestras, la disolución de parte del sustrato de hierro en el líquido, y la posterior precipitación de nuevas fases en la intercara, ha cerrado el acceso a los canales de poros. Además, en la sección transversal de las muestras de los prototipos se observa un efecto de cierre de la porosidad entre las partículas de hierro que están en contacto directo con las zonas disueltas. El carácter disolutivo de las aleaciones diseñadas favorecerá la difusión de los elementos de aleación en las partículas de hierro, pero dificultará la distribución de la fase líquida en la red de poros. Por lo tanto, de cara a sinterizar con éxito mezclas que incorporen las aleaciones maestras diseñadas, se hace necesaria una buena distribución inicial de las partículas de aleación maestra en la mezcla.

Las aleaciones diseñadas podrían ser consideradas para aplicaciones de soldadura, ya que en este campo se utilizan tradicionalmente aleaciones que contienen cobre y presentan el problema de que la fase líquida se infiltra en el sustrato perdiéndose el material de aporte en la zona de la soldadura<sup>[29, 30]</sup>. En este sentido, el carácter disolutivo de estas aleaciones frenaría la infiltración y evitaría la pérdida de material.

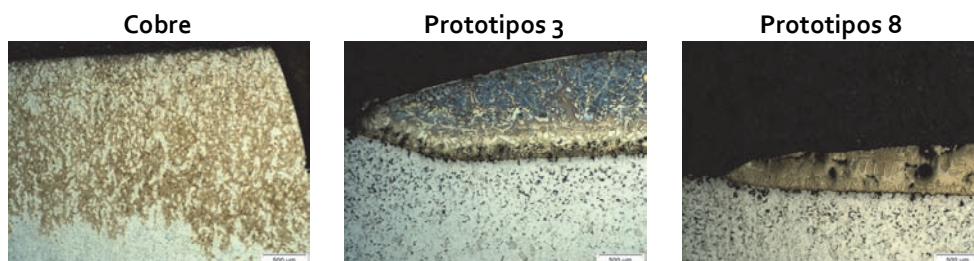


Fig. 4-18 Sección transversal de las probetas después del ensayo de infiltración en  $N_2-10H_2$ .



## 4.5 Selección de la composición de las Aleaciones Maestras.

Con la información obtenida acerca de los prototipos, se han seleccionado 5 sistemas de aleación para ser atomizados. Los candidatos seleccionados incluyen: un Sistema Base Fe-Mn-Si (P1), dos aleaciones que añaden C al sistema base (P3 y P4), una aleación que añade Cr y C al sistema base (P7) y una que añade Ni y C al sistema base (P8). De esta forma se incluye al menos una composición dentro de cada familia. Además, se añadió un sexto sistema de aleación del que no se había fabricado prototipo. El nuevo sistema tiene una composición idéntica a la del prototipo P8 pero incluye además un 5 % de Cr. El objetivo de añadir este último sistema es utilizar el máximo posible de elementos de aleación. La nomenclatura de las distintas aleaciones maestras atomizadas se indica en la Tabla 4-3.

Prototipo	Sistema de aleación	Polvo atomizado
P1	Fe-40Mn-17Si	AM1
P3	Fe-40Mn-15Si-1C	AM2
P4	Fe-36.7Mn-10.4Si-1.3C	AM3
P7	Fe-40Mn-10Si-15Cr-0.5C	AM4
P8	Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni	AM5
-	Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni-5Cr	AM6

Tabla 4-3 Prototipos de aleación maestra seleccionados para la atomización, y nomenclatura de los polvos atomizados.

## 4.6 Conclusiones Parciales.

### a) Diseño de sistemas de bajo punto de fusión en el Sistema Fe-Mn-Si-C.

- A partir de los cálculos realizados con ThermoCalc y la base de datos SSOL4 no pueden identificarse composiciones eutécticas en el sistema Fe-Mn-Si-C.
- Se han detectado dos composiciones en el sistema Fe-Mn-Si-C que proporcionan temperaturas de fusión que se encuentran por debajo de las temperaturas comunes de sinterización: Fe-72Mn-10Si-0.9C (rango de fusión: 987.7-988.1 °C) y Fe-39Mn-11Si-0.3C (rango de fusión: 951-998.1 °C).
- Adiciones de más de un 30 % de Mn aseguran una baja temperatura de *liquidus*, mientras que en el caso del Si, el contenido debe limitarse en un rango entre 8 y 16 % si se quiere obtener una fase líquida cuando se sinteriza a bajas temperaturas (1120 °C). El elemento más crítico del sistema resulta ser el C, cuya adición debe limitarse a cantidades por debajo del 2%.
- Las adiciones de Ni al sistema Fe-Mn-Si-C hacen que disminuya de manera casi lineal la temperatura de *liquidus*. El contenido en Cr sin embargo debe mantenerse en un máximo del 10%. La adición combinada de Cr y Ni proporciona menores temperaturas de *liquidus* y permite aumentar la cantidad de Cr hasta un 15%.

**b) Validación de los datos obtenidos con ThermoCalc.**

- Las fases presentes en los prototipos de aleación maestra corresponden con las fases sólidas de alta temperatura en el diagrama obtenido con ThermoCalc. El enfriamiento rápido al que han sido sometidos los lingotes ha permitido congelar las fases de alta temperatura.
- Las temperaturas de *solidus* y *liquidus* medidas experimentalmente en los lingotes presentan discrepancias con los valores obtenidos con ThermoCalc. A medida que aumenta el número de elementos en el sistema de aleación crece la diferencia entre los valores medidos y los calculados.
- Las diferencias entre las composiciones teóricas y reales de los lingotes junto con el efecto del enfriamiento rápido que experimentan los lingotes pueden inducir diferencias entre las temperaturas medidas y las calculadas. Por otra parte hay que tener en cuenta que las condiciones de enfriamiento rápido son más parecidas a las que experimenta el metal durante la atomización y por tanto resultan útiles de cara al diseño.

**c) Mojado e Infiltración de los prototipos de aleación maestra.**

- Las fases líquidas formadas con los prototipos de aleación maestra proporcionan buenas características de mojado ( $\theta < 20^\circ$ ). El ángulo de contacto disminuye con la presencia de Ni en la aleación.
- La diferencia fundamental entre el cobre y los prototipos diseñados es la capacidad de estos últimos de disolver el sustrato de hierro debido a la mayor compatibilidad química entre las composiciones.
- En atmósferas de  $N_2-10H_2$  el mojado del cobre es mejor que el de los prototipos, a pesar de que los fenómenos de disolución en el sistema Fe-Cu sean despreciables. Sin embargo, en ausencia de agentes reductores que favorezcan la eliminación de óxidos en la superficie del sustrato, los prototipos presentan un comportamiento claramente superior, debido a su capacidad para disolver el óxido de la superficie eliminando la barrera inicial al mojado, y la evolución hacia menores valores de ángulo de contacto debido a los propios procesos disolutivos. Se ha observado que los fenómenos de disolución favorecen el mojado, y facilitan la homogeneización de los elementos de aleación.
- El cobre presenta excelentes propiedades de infiltración. Con los prototipos de aleación maestra, sin embargo, la disolución del sustrato y posterior precipitación de fases en la intercara provoca un cierre de los canales de poros que impide la completa infiltración de la fase líquida en el compacto. Este hecho implica que para sinterizar con éxito aceros que contengan adiciones de los prototipos de aleación maestra diseñados, es imprescindible que el proceso de mezcla asegure una distribución homogénea de las partículas formadoras de fase líquida, ya que una vez formada, la fase líquida se distribuirá en la superficie de las partículas de hierro cercanas pero tendrá muy poca capacidad para infiltrarse y rellenar los poros contiguos.

## Bibliografía

1. Du, H. and J.E. Morral, *Journal of Alloys and Compounds*, 1997. **247**: 122-127.
2. Gomez-Acebo, T., M. Sarasola, and F. Castro, *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2003. **27**(3): 325-334.
3. Sainz, S., V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner, and F. Castro, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 2006: 95-108.
4. Mocarski, S. Patent US4382818.(1983). Ford Motor Co
5. Mocarski, S. Patent US4382818-A.(1983). Ford Motor Co
6. Mocarski, S. Patent US4071354.(1983). Ford Motor Co
7. Mocarski, S., R. Chernenkoff, C.O. McHugh, D.A. Yeager, R.A. Chernenkoff, and R.A. Chernenkoff. Patent DE19756608-A1; CA2226242-A; US5872322-A; DE19756608-C2.(1998). Ford Global Technologies Inc; Ford Motor Co Canada Ltd
8. Mocarski, S., D.W. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager, and C.O. McHugh, *Powder Metallurgy*, 1996. **39**(2): 130-137.
9. Albano-Müller, L., F. Thümmeler, and G. Zapf, *Powder Metallurgy*, 1973. **16**: 236-256.
10. Castro, F., M. Sarasola, S. Sainz, and T. Gomez-Acebo, *Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2*, D.Y. Yoon, et al. 2007, p. 705-708.
11. Zapf, G. and K. Dalal, *Modern developments in powder metallurgy*, 1977: 129-152.
12. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(1): 13-16.
13. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(2): 71-74.
14. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 1985. **16**: 141-152.
15. Banda, W., G.A. Georgalli, C. Lang, and J.J. Eksteen, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. **461**(1-2): 178-182.
16. Haines, P.J. and F.W. Wilburn, *Thermal methods of analysis : principles, applications and problems* B.A. Professional. 1995, p. 85-87.
17. Dezellus, O. and N. Eustathopoulos, *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(16): 4256-4264.
18. Yin, L., A. Chauhan, and T.J. Singler, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2008. **495**(1-2): 80-89.
19. Eustathopoulos, N., M.G. Nicolas, and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*. Pergamon Materials Series. 1999, p. 175-197.
20. Kozlova, O., R. Voytovych, P. Protsenko, and N. Eustathopoulos, *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(8): 2099-2105.
21. Protsenko, P., O. Kozova, R. Voytovych, and N. Eustathopoulos, *Journal of Materials Science*, 2008. **43**(16): 5669-5671.
22. Naidich, Y.V. and V.V. Zabuga, *Russian Metallurgy*, 1992(4): 36-42.
23. Marangoni, C.G.M., *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1871. **143**(337).
24. Andersson, J.O., T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, *Calphad*, 2002. **26**(2): 273-312.
25. Danninger, H., V. Vassileva, and C. Gierl. in *Proceedings EuroPM2009. Atmosphere Effects on Sintering of Carbon-free Powder Compacts from Different Ferrous Powders*. 2009. Copenhagen: EPMA.
26. Danninger, H., C. Gierl, G. Leitner, and K. Jaenicke-Roessler, *P/M Science & Technology Briefs*, 2004. **6**(3): 10-14.

27. Danninger, H., C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler, and Y. Yu, Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(3): 125-140.
28. Danninger, H. and C. Gierl, Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): 49-55.
29. Sokolowski, P.K., T.F. Murphy, and B.A. Lindsley, *Considerations in Sinter-Brazing PM Components*, in *2010 Powder Metal World Congress & Exhibition*, 2010, Metal Powder Industries Federation (MPIF): Hollywood, Florida.
30. Persson, U., *Iron based brazing filler metals for high temperature brazing*, in *37th International Brazing and Soldering Symposium (IBSS)*, 2010, American Welding Society: Atlanta, Georgia, USA. .

---

## Formación de Fase Líquida

---

<b>5.1 Estudio del proceso de formación de fase líquida.....</b>	<b>94</b>
I Efecto del carbono en la fusión de la aleación maestra.....	94
II Interacción entre el polvo base y la fase líquida.....	95
III Evolución del proceso de formación de fase líquida.....	97
<b>5.2 Efecto de la Fase Líquida en la estabilidad dimensional .....</b>	<b>100</b>
I Influencia de la atmósfera .....	101
II Efecto del tamaño de partícula de la aleación maestra. ....	102
III Efecto de la velocidad de calentamiento.....	103
<b>5.3 Conclusiones Parciales.....</b>	<b>104</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>105</b>

---



En este capítulo se estudia el proceso de formación de fase líquida. Se describen los fenómenos que tienen lugar como consecuencia de la formación del líquido y se definen ciertos parámetros a través de los cuales dichos fenómenos se pueden controlar, por ejemplo, la atmósfera de sinterización, el tamaño de partícula ó la velocidad de calentamiento.

Los estudios se han realizado sobre tres de las aleaciones maestras fabricadas:

- AM1: Fe-40Mn-17Si.
- AM2: Fe-40Mn-15Si-1C.
- AM6: Fe-40Mn-15Si-1C-15Cr-10Ni.

Se han escogido estos tres sistemas de aleación porque permiten analizar tres escenarios representativos: AM1 presenta la composición más sencilla (Fe-Mn-Si), AM2 permite estudiar el efecto de añadir carbono en la composición (Fe-Mn-Si-C) y AM6 presenta el contenido más alto en elementos de aleación presentando adiciones combinadas de Cr y Ni (Fe-Mn-Si-C-Cr-Ni).

## 5.1 Estudio del proceso de formación de fase líquida.

### I Efecto del carbono en la fusión de la aleación maestra.

Las aleaciones maestras diseñadas están pensadas para incorporarse en mezcla junto con el polvo base y el carbono, que se introduce en forma de grafito. Durante el calentamiento, el carbono es el primero en difundir, y se disuelve rápidamente en el rango de temperaturas entre 750 °C y 950 °C <sup>[1]</sup>.

De los estudios termodinámicos que se presentan en el Capítulo 4, se sabe que las temperaturas de fusión de las aleaciones maestras objeto de estudio tienen una elevada sensibilidad al contenido en carbono. Por lo tanto, existe el riesgo de que durante el calentamiento la difusión del carbono en el polvo de aleación maestra pueda modificar la composición de la misma, y, por tanto sus temperaturas de *solidus* y *liquidus*.

Con el fin de estudiar la influencia del carbono en la fusión de la aleación maestra, se ha determinado, mediante técnicas de análisis térmico diferencial (DTA), la temperatura de fusión de tres de los polvos de aleación maestra con y sin adiciones de grafito (Fig. 5-1).

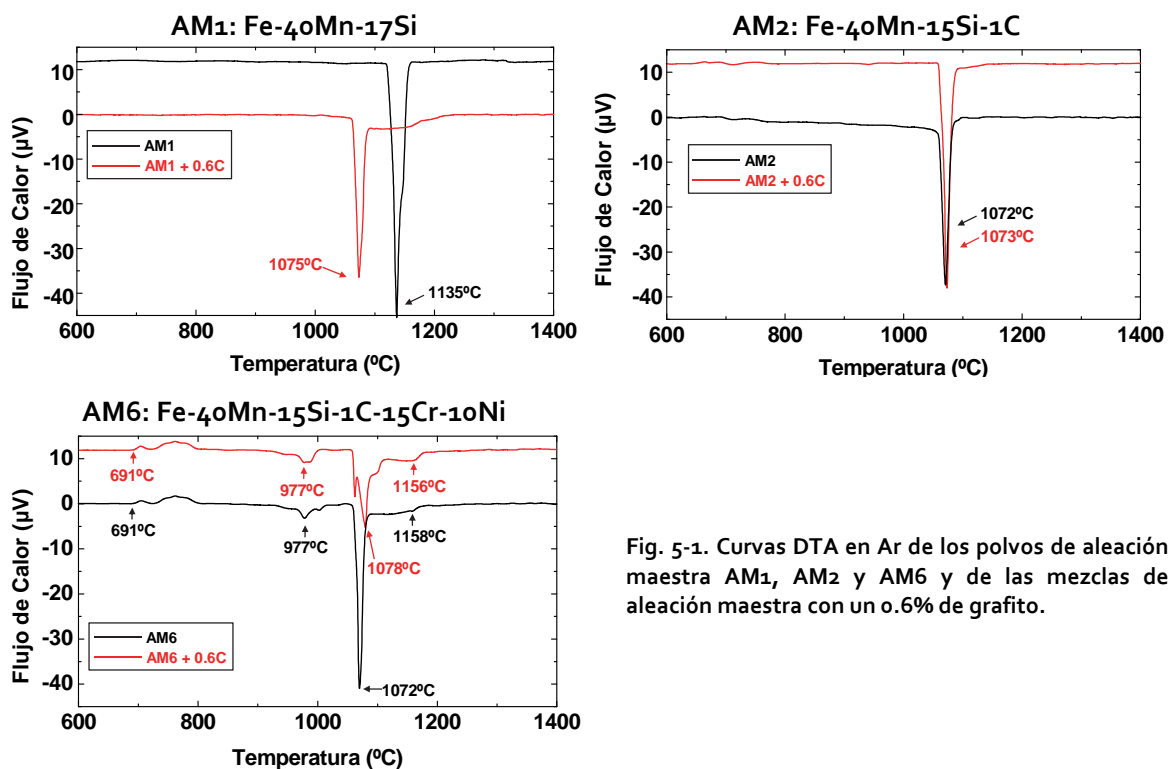


Fig. 5-1. Curvas DTA en Ar de los polvos de aleación maestra AM1, AM2 y AM6 y de las mezclas de aleación maestra con un 0.6% de grafito.

Se observa que, cuando la composición inicial de la aleación maestra no contiene carbono (es el caso de la aleación maestra AM1) la temperatura de formación de la fase líquida se ve fuertemente modificada por la presencia de grafito. En este caso la adición de grafito disminuye la temperatura de fusión, y hace posible la formación de una fase líquida a 1075 °C.

Para AM2, la presencia de grafito no parece afectar al comportamiento térmico de la aleación maestra, y para AM6, a pesar de que se aprecian cambios en la curva de DTA (desdoblamiento del pico de fusión a 1072 °C), las temperaturas de las diferentes transiciones resultan similares.



Por tanto, los estudios realizados indican que, para las aleaciones estudiadas, las temperaturas de *solidus* y *liquidus* solo se ven afectadas de forma significativa cuando la aleación maestra no contiene carbono en su composición inicial. Así, la presencia de cantidades adecuadas de carbono en la composición de la aleación maestra puede ayudar a controlar las temperaturas de formación del líquido.

## II Interacción entre el polvo base y la fase líquida.

Una vez conocido el efecto de la interacción de la aleación maestra con el carbono, se plantea el estudio de la interacción global entre todos los elementos de la mezcla. En concreto, se pretende estudiar el efecto en la temperatura de formación de la fase líquida, considerando compactos en verde procesados con diferentes polvos base a los que se incorpora grafito y aleación maestra AM2. Con el fin de resaltar los efectos de la formación de fase líquida se ha considerado el estudio de compactos en verde sin aleación maestra, ó con adiciones de un 4 ó un 20 %.(Fig. 5-2).

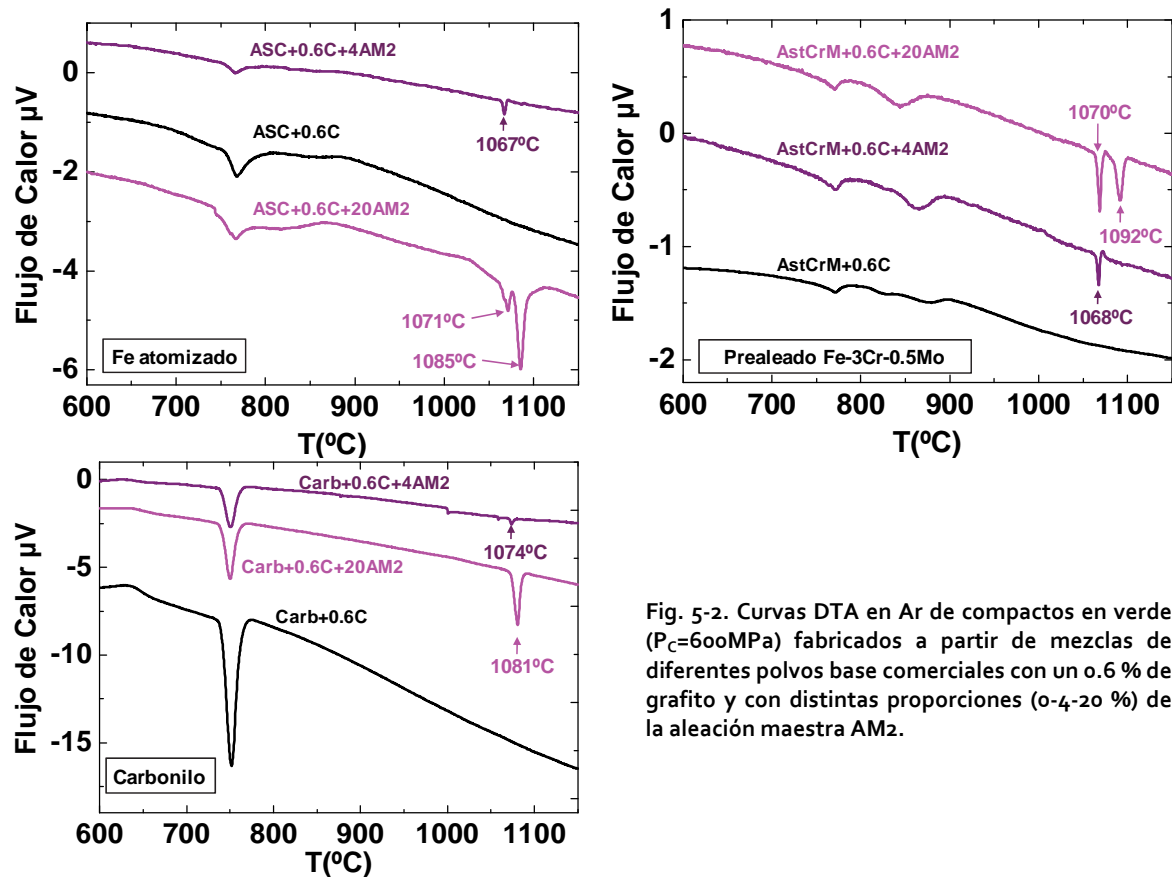


Fig. 5-2. Curvas DTA en Ar de compactos en verde ( $P_c=600\text{MPa}$ ) fabricados a partir de mezclas de diferentes polvos base comerciales con un 0.6 % de grafito y con distintas proporciones (0-4-20 %) de la aleación maestra AM2.

Cada una de las tres gráficas de la Fig. 5-2 recoge las mezclas que contienen un mismo tipo de polvo base. Se observa que, independientemente del polvo base utilizado, cuando se añade un 4% de aleación maestra aparece un pico en la curva aproximadamente a 1070 °C, que corresponde con la temperatura de formación de la fase líquida en AM2 (Fig. 5-1), y que no se ve modificado por la composición del polvo base.

Al sobredimensionar la cantidad de aleación maestra en la mezcla, aparece un segundo pico endotérmico pocos grados por encima de la temperatura de fusión de la aleación. Este segundo pico se aprecia con claridad en las gráficas de los polvos base de hierro atomizado y de hierro prealeado Fe-Cr-Mo (grados ASC 100.29 y Astaloy CrM de Höganäs AB respectivamente) En el caso del polvo carbonilo, se registra un único pico de mayor intensidad.

La presencia de este segundo pico endotérmico está ligada a la cantidad de aleación maestra presente en la mezcla, y, por tanto, a la cantidad de fase líquida. De los estudios de mojado descritos en el Capítulo 4 se sabe que, cuando las aleaciones maestras se encuentran en fase líquida, son capaces de disolver parte del sustrato de hierro, lo que da lugar a un aumento de la cantidad de fase líquida. Al aumentar el contenido de aleación maestra, aumentará la cantidad de fase líquida disponible, y por tanto será posible disolver una mayor cantidad de hierro. La disolución de una cantidad significativa de hierro en el líquido da lugar a la formación de un nuevo líquido de diferente composición (enriquecido en hierro) que se detecta como un segundo pico endotérmico en la curva de DTA y que da lugar a un aumento del volumen de líquido total.

La temperatura a la que aparece este segundo pico endotérmico muestra una dependencia con el tipo de polvo base utilizado.

El polvo de hierro carbonilo se caracteriza, entre otras cosas, por presentar un tamaño de partícula inferior a los que se obtienen por atomización en agua. El tamaño medio de partícula de un polvo carbonilo está en torno a las 5-7  $\mu\text{m}$ , mientras que en los polvos atomizados en agua es de unas 75-100  $\mu\text{m}$ .

Se observa que, cuando se utiliza el hierro carbonilo, al sobredimensionar el contenido de aleación maestra se registra un pico endotérmico más intenso que al añadir solo un 4 % de aleación. La diferencia entre la temperatura del pico observado con un 4 % y con un 20 % de aleación maestra es de solo 5  $^{\circ}\text{C}$ , lo que sugiere que los picos propios de la formación de fase líquida y de la disolución del polvo base podrían estar solapándose. Al tratarse de un polvo base de menor tamaño de partícula, la superficie de contacto entre el líquido y el sólido es mayor, y esto acelera los procesos de disolución.

En el caso de los polvos base de hierro atomizado y de hierro prealeado la diferencia entre los dos picos endotérmicos registrados al añadir un 20% de aleación maestra es de aproximadamente 15 y 20  $^{\circ}\text{C}$  respectivamente. En ambos casos es mayor que en el hierro carbonilo, por tratarse de polvos con un mayor tamaño de partícula.

Las ligeras diferencias en la temperatura a la que se detecta el segundo pico endotérmico en cada uno de estos dos polvos podrían deberse a los distintos tipos de óxidos presentes en la superficie del polvo base. Mientras que el óxido presente en la superficie del polvo de hierro atomizado se reduce a temperaturas en torno a los 700  $^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera inerte de Ar, los procesos de reducción de los óxidos superficiales del hierro prealeado Fe-Cr-Mo están desplazados a temperaturas por encima de los 1000  $^{\circ}\text{C}$  <sup>[2]</sup>. Por lo tanto, en el momento de la formación de la fase líquida, la superficie del polvo de hierro atomizado tiene una menor cantidad de óxidos, lo que podría favorecer la cinética de la disolución.

### III Evolución del proceso de formación de fase líquida.

Con el fin de analizar la evolución de la formación de fase líquida durante la sinterización de los aceros modificados, se han realizado estudios de sinterización interrumpida. Para ello, en primer lugar se han seleccionado las temperaturas de trabajo sobre las curvas de dilatometría obtenidas en atmósfera de Ar para el acero UO-AM2 (Fig. 5-3).

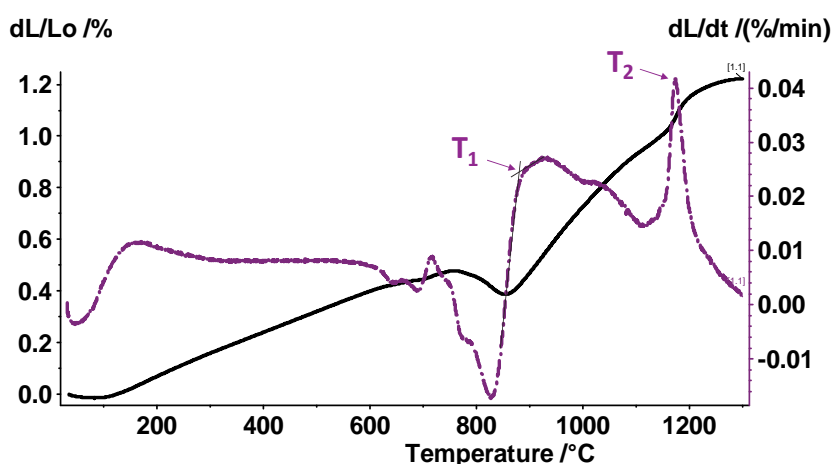


Fig. 5-3. Curva y derivada de la curva de dilatometría del acero UO-AM2 en atmósfera de Ar.

La temperatura T1 indicada en la Fig. 5-3 se ha tomado como referencia del final de la transición  $\alpha \rightarrow \gamma$ , y T2 como la temperatura a la que se forma una cantidad significativa de fase líquida (se detecta en la dilatometría porque se produce un fenómeno de hinchamiento como consecuencia de la formación de fase líquida). Las cuatro etapas de interés en estos estudios se describen en la Tabla 5-1.

	Temperatura	Descripción	UO-AM1	UO-AM2	UO-AM6
E1	T1	Final de la transición $\alpha \rightarrow \gamma$	940 °C	900 °C	920 °C
E2	T2 + 10°C	10°C por encima de la formación de Fase Líquida	1130 °C	1185 °C	1160 °C
E3	T2 + 50°C	50°C por encima de la formación de Fase Líquida	1170 °C	1195 <sup>1</sup> °C	1200 °C
E4	1250 °C	Sinterización a alta temperatura.		1250 °C	

Tabla 5-1 Etapas definidas para los ensayos de sinterización interrumpida.

Las curvas de calentamiento de las diferentes dilatometrías realizadas se representan en la Fig. 5-4, y en la Fig. 5-5 se muestran imágenes de las microestructuras obtenidas en cada etapa. La evolución es muy parecida en los tres aceros estudiados, sin embargo, como consecuencia del menor tamaño de partícula de la aleación maestra AM1, en el acero UO-AM1 resulta más complicado apreciar la evolución en la formación de la fase líquida.

<sup>1</sup> En este caso la temperatura no coincide con el criterio T2+50 °C (1225°C) por resultar demasiado parecida a la de la etapa E4 (1250°C). En su lugar se ha elegido para la etapa E3 una temperatura de 1195°C, intermedia entre E2 y E4.

Las microestructuras de la etapa 1 muestran cómo inmediatamente después de la transición de fase, el carbono introducido en forma de grafito, ha difundido completamente en la matriz de hierro. Además se observa el aspecto de las partículas de aleación maestra cuando aún no han comenzado a fundir.

Las etapas 2 y 3 recogen el proceso de formación de la fase líquida. En ambas se observa como la fase líquida formada ha disuelto en parte la superficie de las partículas de hierro adyacentes. Como consecuencia de este fenómeno de disolución, se reduce la capacidad del líquido para infiltrarse en la red de poros del hierro, haciendo que los elementos de aleación se concentren en las áreas cercanas al lugar en el que se encontraba inicialmente la partícula de aleación maestra.

La sinterización a alta temperatura (Etapa 4) ha facilitado la disolución completa de las partículas de aleación maestra. En las imágenes correspondientes a esta etapa se observa el contraste más oscuro de las áreas altamente aleadas cercanas a las primitivas partículas de aleación maestra.

Las imágenes correspondientes al acero UO-AM<sub>1</sub> en el que la aleación maestra presenta un menor tamaño de partícula, muestran una distribución más homogénea de los elementos de aleación que se debe a una mejor dispersión de aleación maestra en la mezcla y por tanto una mejor distribución global de la fase líquida.

Los ensayos de sinterización interrumpida confirman la presencia de los fenómenos de disolución descritos en el Capítulo 4, así como la dificultad de la fase líquida para distribuirse en la red de poros de la probeta compactada. Considerando los procesos de disolución que tienen lugar independientemente de la composición estudiada, para poder asegurar una distribución final más homogénea de los elementos de aleación, es fundamental incorporar las aleaciones maestras con una distribución de tamaño de partícula fina y estrecha, y asegurando una buena dispersión en la mezcla.

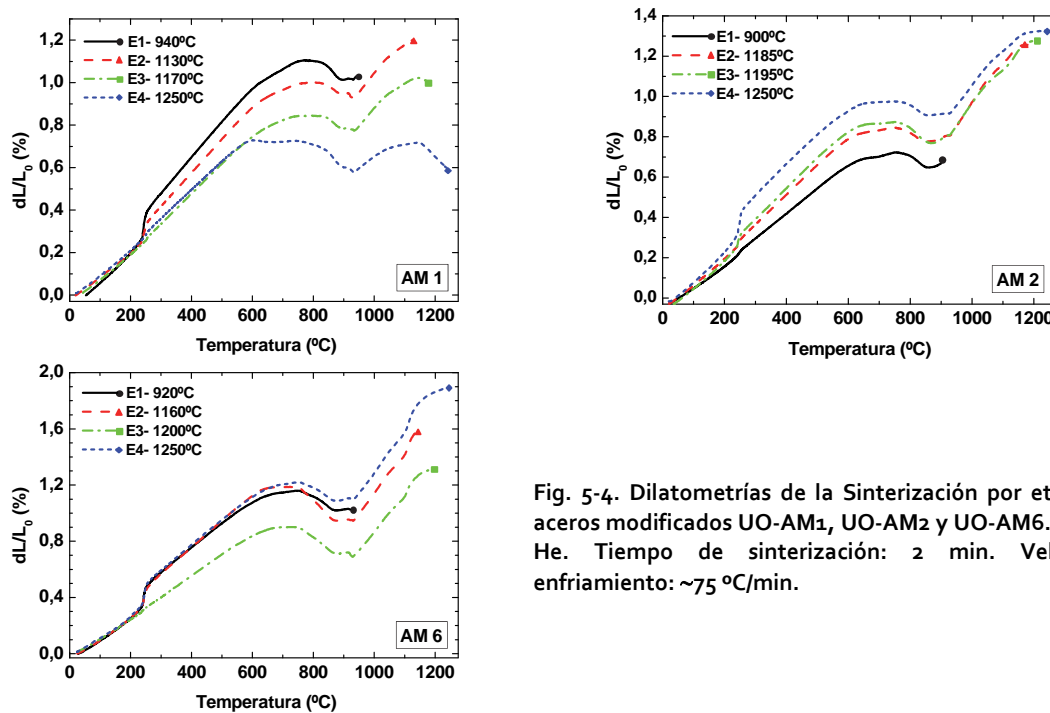


Fig. 5-4. Dilatometrías de la Sinterización por etapas de los aceros modificados UO-AM<sub>1</sub>, UO-AM<sub>2</sub> y UO-AM<sub>6</sub>. Atmósfera: He. Tiempo de sinterización: 2 min. Velocidad de enfriamiento: ~75 °C/min.



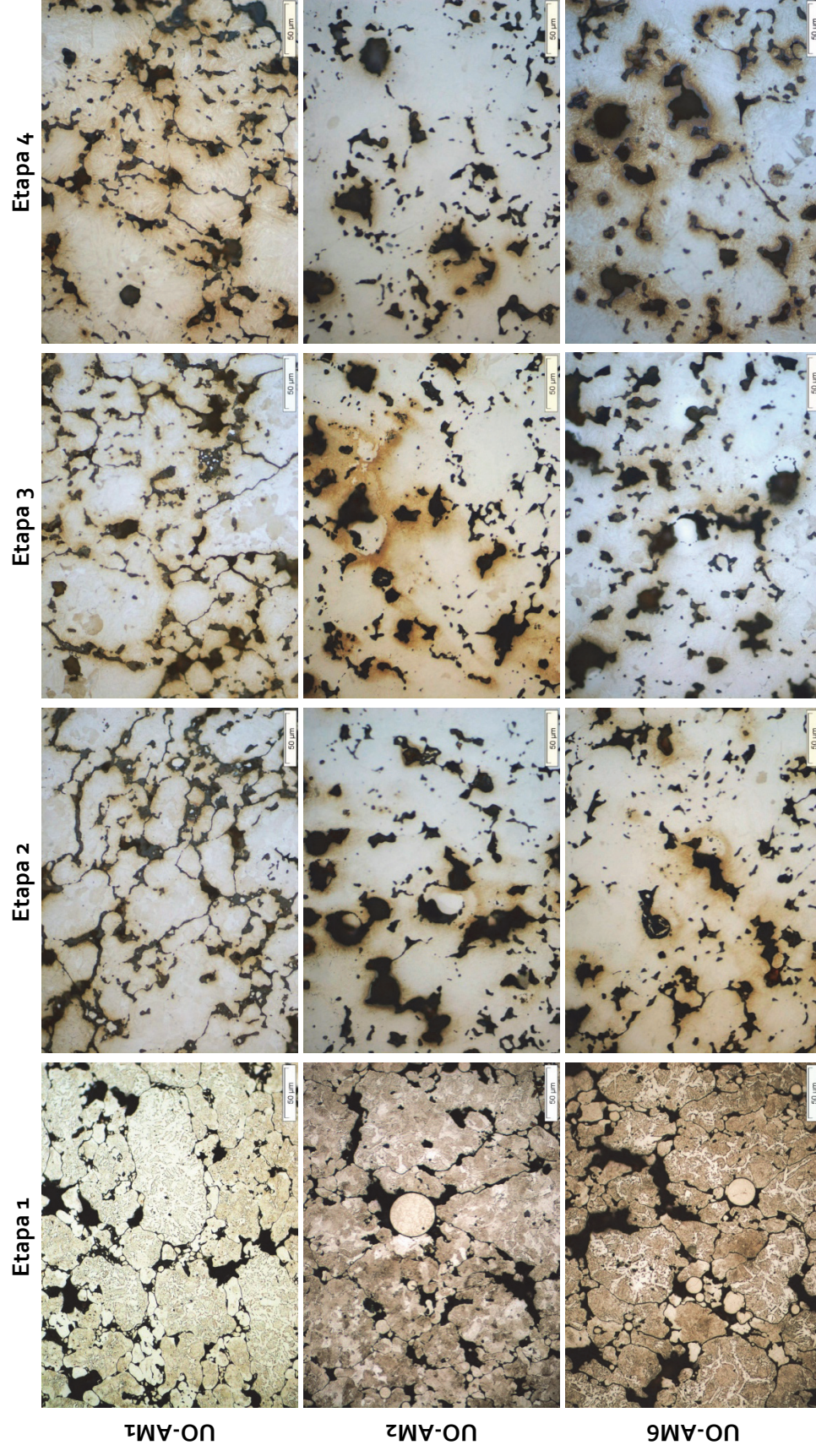


Fig. 5-5. Metalografía de los aceros modificados tras las diferentes etapas de sinterización interrumpida.

## 5.2 Efecto de la fase líquida en la Estabilidad Dimensional.

La formación de una fase líquida durante el proceso de sinterización provoca en general variaciones dimensionales en el momento de la formación del líquido.

Fig. 5-6 presenta la curva de dilatometría en Ar de compactos que contienen adiciones de la aleación maestra AM2. En la zona de calentamiento de la curva, por encima de la temperatura de transición de ferita a austenita (transición  $\alpha \rightarrow \gamma$ ) se observa un cambio súbito en la pendiente de la curva de dilatometría (identificado como  $\Delta_1$ ) que se asocia con la aparición de la fase líquida.

A continuación, durante la etapa isoterma, tiene lugar generalmente un fenómeno de contracción debido a la formación y crecimiento de los cuellos entre partículas y al cierre de la porosidad (densificación). La contracción isoterma se representa en la Fig. 5-6 como  $\Delta_2$ .

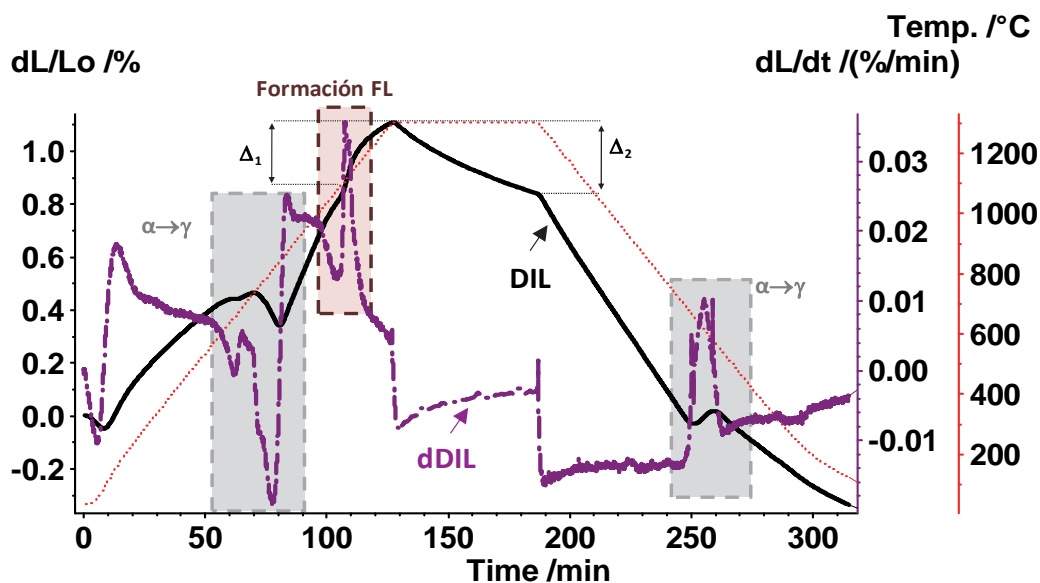


Fig. 5-6. Dilatometría en Ar de compactos en verde Fe-4AM2-0.6C.  $\Delta_1$ = dilatación debida a la formación de fase líquida y  $\Delta_2$ = contracción en el tramo isoterma.

En la sinterización de los aceros modificados, la formación de la fase líquida da lugar en general a un fenómeno de dilatación similar al "hinchamiento" que se produce en el momento de la formación del líquido en los aceros que contienen Cu <sup>[3]</sup>. Los fenómenos de dilatación ó contracción que tienen lugar al formarse una fase líquida se explican generalmente a través de una relación de solubilidades: si la solubilidad de la fase líquida en la sólida es menor que la solubilidad del sólido en el líquido (como es el caso del cobre), se produce un "hinchamiento". Sin embargo, en sistemas pulvimetalúrgicos en los que la disolución del sólido en el líquido está más favorecida, como el W-Ni <sup>[4]</sup> ó el W-Cu <sup>[5]</sup>, la formación de una fase líquida no está asociada a un fenómeno de dilatación, sino a una repentina contracción que es consecuencia del rápido reapilamiento de las partículas inducido por el líquido.

Las aleaciones maestras estudiadas tienen un carácter disolutivo más parecido al de los sistemas W-Ni ó W-Cu, por lo que se esperaría que la formación de líquido diese lugar a una contracción. Sin embargo, la variación dimensional también está afectada por las condiciones de mojado. De hecho, en algunos casos los fenómenos de dilatación vienen asociados a un mojado pobre del líquido sobre las partículas sólidas<sup>[6]</sup>. Como se vio en el Capítulo IV, las fases líquidas estudiadas aquí no mojan al substrato de hierro en presencia de óxidos superficiales. Por lo tanto, podrían ocurrir condiciones de “no mojado” localmente en zonas en que la capa superficial de óxido de las partículas de hierro base no se haya reducido completamente.

### I Influencia de la Atmósfera.

Para estudiar el efecto de la reducción de los óxidos presentes en la superficie del polvo base de hierro en el comportamiento de la fase líquida durante la sinterización, se han realizado estudios de dilatometría en atmósferas de Ar e H<sub>2</sub>.

Las derivadas de las curvas de dilatometría obtenidas en ambas atmósferas se muestran en la Fig. 5-7, donde se observa que, en general, la dilatación producida por el líquido es ligeramente inferior cuando se utiliza una atmósfera reductora.

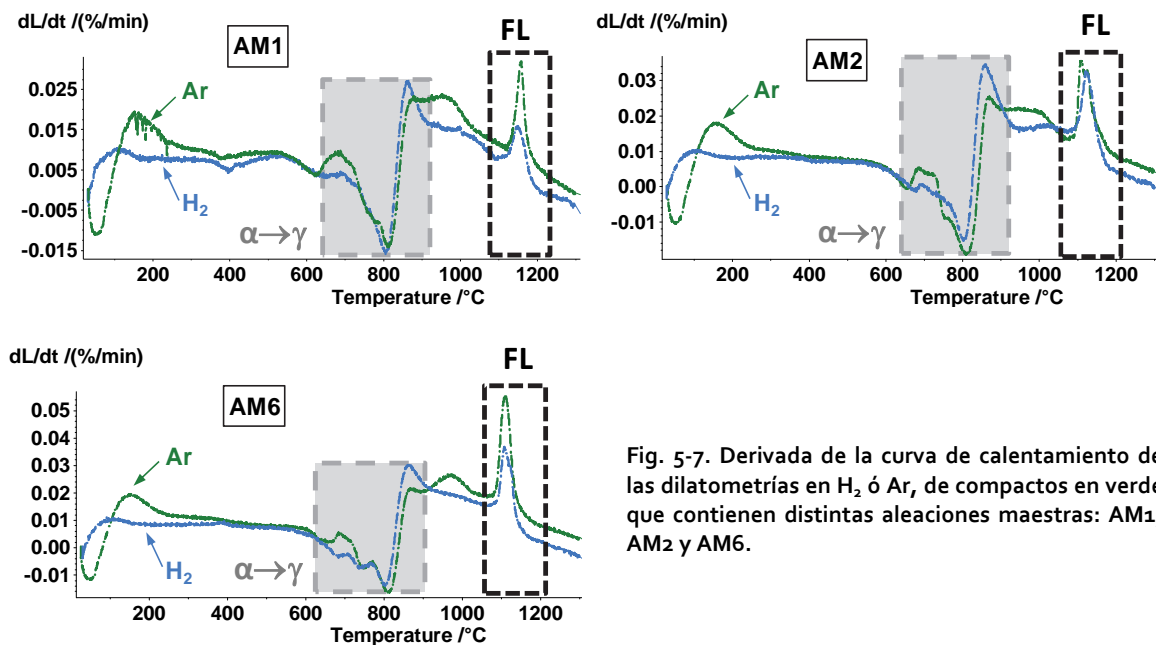


Fig. 5-7. Derivada de la curva de calentamiento de las dilatometrías en H<sub>2</sub> ó Ar, de compactos en verde que contienen distintas aleaciones maestras: AM1, AM2 y AM6.

Con el fin de cuantificar las diferencias observadas, en la Tabla 5-2 se recoge la magnitud de la variación dimensional debida a la formación de la fase líquida ( $\Delta_1$ ) para los distintos aceros modificados. Se observa que los valores de  $\Delta_1$  son el doble para la atmósfera de Ar que para la de H<sub>2</sub>, lo cual concuerda con el mayor poder reductor de la atmósfera de H<sub>2</sub>.

En la sinterización en H<sub>2</sub>, la reducción de los óxidos superficiales de las partículas de hierro base es más efectiva que en el caso de la sinterización en Ar, por lo que habrá más áreas de contacto entre el líquido y el sólido en las que las condiciones de mojado resulten favorables.



	$\Delta_1$ (%): Dilatación por Formación de Líquido		$\Delta_2$ (%): Contracción tramo isoterma	
	Ar	H <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>
AM1: Fe-40Mn-17Si	0.14	0.07	-0.41	-0.46
AM2: Fe-40Mn-15Si-1C	0.27	0.16	-0.27	-0.38
AM3: Fe-40Mn-15Si-1C-5Cr-10Ni	0.32	0.15	-0.29	-0.47

Tabla 5-2 Magnitud de las variaciones dimensionales debidas a la formación de fase líquida  $\Delta_1$ , y a la contracción en el tramo isoterma  $\Delta_2$ .

El efecto de la atmósfera se aprecia también en la contracción en el tramo isoterma  $\Delta_2$  (Tabla 5-2). En general, la sinterización en hidrógeno da lugar a mayores contracciones en el tramo isoterma, ya que la formación y el crecimiento de los cuellos estarán favorecidos por la menor cantidad de óxidos superficiales al sinterizar en una atmósfera reductora.

## II Efecto del Tamaño de Partícula de la aleación maestra.

Con el fin de conocer el efecto del tamaño de partícula de la aleación maestra en las variaciones dimensionales que tienen lugar durante la sinterización, se han realizado estudios de dilatometría en compactos en verde que contienen dos tamaños de partícula diferentes:  $<45 \mu\text{m}$  ó  $>125 \mu\text{m}$ .

En la Fig. 5-8 se presenta la derivada de la curva de dilatometría para compactos en verde Fe-0.6C con un 4% de cada una de las dos fracciones de polvo AM2, y se comparan con la de un compacto sin aleación maestra.

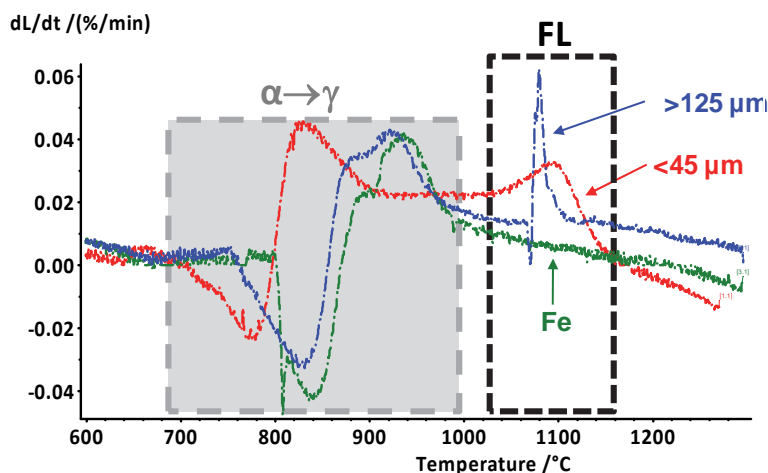


Fig. 5-8. Derivada de la curva de calentamiento de las dilatometrías en Ar de compactos en verde que contienen un 4 % AM2 con distinto tamaño de partícula:  $<45 \mu\text{m}$  (izq.) y  $> 125 \mu\text{m}$  (dcha.). Calentamiento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Se observa como en presencia de la aleación maestra aparece un pico en la derivada de la curva de dilatometría que corresponde a la formación de la fase líquida. Con el polvo de aleación maestra de mayor tamaño de partícula, el cambio es de mayor magnitud.

El uso de partículas de aleación maestra de menor tamaño hace que la fase líquida esté distribuida más homogéneamente en el interior del compacto, de manera que la variación dimensional detectada es menor, y los cambios tienen lugar de forma gradual.



### III Efecto de la Velocidad de Calentamiento.

La Fig. 5-9 presenta la derivada de las curvas de dilatometría para los dos tamaños de partícula estudiados, cuando se utilizan distintas velocidades de calentamiento.

Se observa que al disminuir la velocidad de calentamiento disminuye también la magnitud del cambio en la derivada. Esto se debe a que una velocidad de calentamiento lenta favorece la formación progresiva de la fase líquida y evita que se produzcan cambios bruscos en las dimensiones de la pieza.

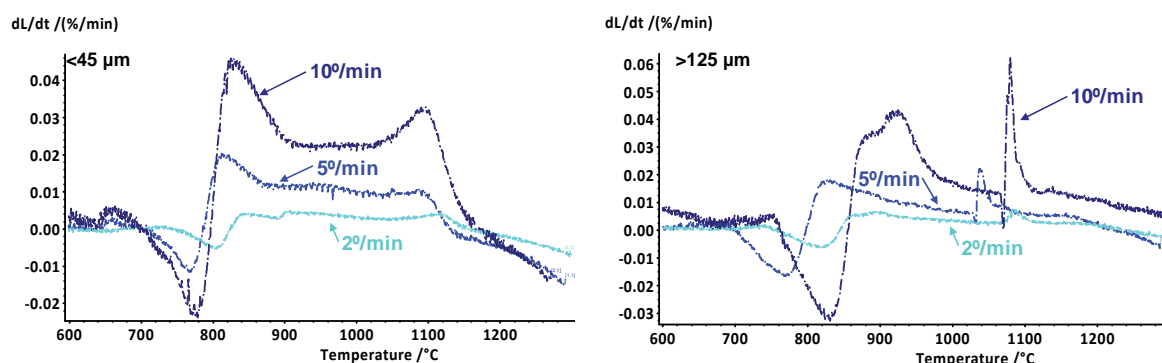


Fig. 5-9. Derivada de la curva de calentamiento de las dilatometrías en Ar de compactos de verde que contienen un 4 % de aleación maestra AM2 con distinto tamaño de partícula:  $<45 \mu m$  (izq.) y  $>125 \mu m$  (dcha.). Velocidades de calentamiento 2  $^{\circ}C/min$ , 5  $^{\circ}C/min$  y 10  $^{\circ}C/min$ .

La Fig. 5-10 representa la contracción de los distintos compactos en el tramo isotermo de la curva de dilatometría, para las distintas velocidades de calentamiento.

Al aumentar la velocidad de calentamiento se produce una mayor contracción durante el tramo isotermo, ya que hay una mayor parte del proceso de formación y crecimiento de los cuellos que tiene lugar durante la etapa de calentamiento.

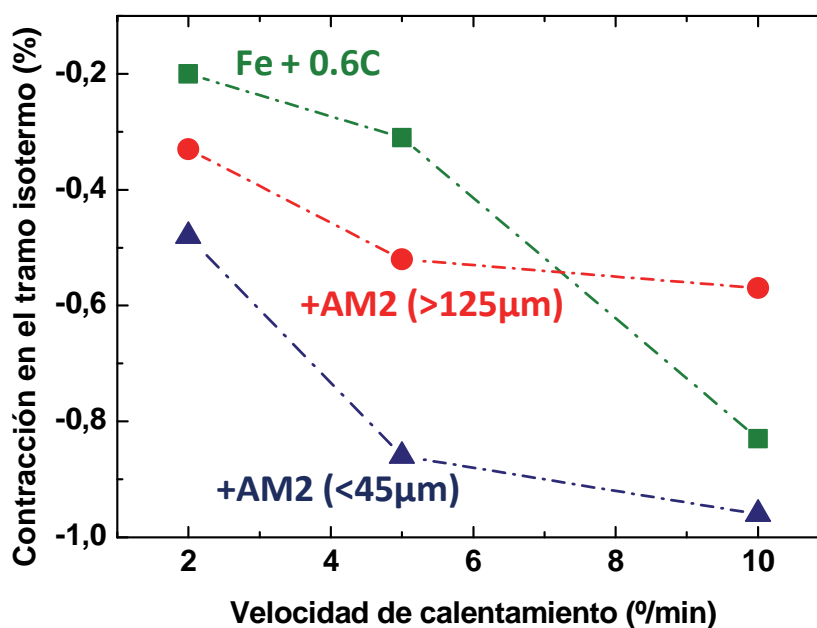


Fig. 5-10. Influencia de la velocidad de calentamiento, y del tamaño de partícula de la aleación maestra en la contracción en el tramo isotermo.

En general, la adición de aleación maestra da lugar a una mayor contracción de los compactos durante la etapa isoterma de la sinterización. Esto puede deberse a que la fase líquida acelera los procesos de difusión necesarios para la densificación.

Cuando se utiliza el tamaño de partícula más grueso ( $>125\ \mu\text{m}$ ) y las velocidades de calentamiento más altas ( $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ), la contracción obtenida es inferior a la que se obtiene en el compacto Fe-C. Cuando las partículas de aleación maestra son de un tamaño grueso, se genera una mayor cantidad de líquido localmente concentrada, dando lugar a mayores distorsiones en el compacto. Además, al aumentar la velocidad de calentamiento la dilatación será aún más pronunciada. Al incrementarse la magnitud de la dilatación, los centros de las partículas de polvo base quedarán más separados, y las condiciones para la densificación estarán menos favorecidas.

En general se observa que una velocidad de calentamiento más lenta que permita una formación progresiva del líquido, ó el uso de menores tamaños de partícula que eviten una elevada concentración local de fase líquida, proporcionan las condiciones más favorables para mejorar la densificación, ó al menos, para controlar la variación dimensional debida a la formación del líquido.

### 5.3 Conclusiones Parciales.

- La difusión del carbono, introducido en forma de grafito en las mezclas con aleación maestra, solamente modifica las temperaturas de formación de la fase líquida cuando la aleación maestra no contienen carbono en su composición inicial.
- La temperatura de fusión de la aleación maestra no se modifica como consecuencia de la interacción con el polvo base. Sin embargo, se observa que cuando se introduce una cantidad significativa de aleación maestra en la mezcla, el proceso de disolución del polvo de hierro base se acentúa.
- La formación de la fase líquida durante la sinterización, da lugar a un cambio brusco en las dimensiones de la pieza, en concreto a una dilatación. Esta dilatación puede controlarse de diversas formas:
  - Utilizando una atmósfera de sinterización reductora. El mojado de la fase líquida sobre la superficie de las partículas de hierro mejora, y la distorsión disminuye.
  - Reduciendo el tamaño de partícula de la aleación maestra.
  - Disminuyendo la velocidad de calentamiento.
- Debido a los procesos de disolución del polvo base hierro en la fase líquida formada por la aleación maestra, es necesario utilizar un tamaño de partícula de aleación lo más fino posible y asegurar una distribución homogénea de las partículas de aleación maestra en la mezcla.

## Bibliografía

1. Danninger, H., G. Frauendienst, K.D. Streb, and R. Ratzi, *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **67**(1-3): 72-77.
2. Danninger, H. and C. Gierl, *Science of Sintering*, 2008. **40**(1): 33-46.
3. Dautzenberg, N. and H.J. Dorweiler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(6): 279-282.
4. Huppmann, W.J. and H. Riegger, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1977. **13**(4): 243-247.
5. Raharijaona, J.J. and J.M. Missiaen, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010. **28**(3): 388-393.
6. Crossin, E., J.Y. Yao, and G.B. Schaffer, *Powder Metallurgy*, 2007. **50**(4): 354-358.



---

## Fenómenos de Oxidación/Reducción

---

<b>6.1 Óxidos presentes en el polvo de Aleación Maestra. ....</b>	<b>110</b>
I Composición química y morfología de los óxidos superficiales. ....	110
II Etapas de reducción de los óxidos presente en el polvo de aleación maestra.....	113
<b>6.2 Etapas de Reducción/Oxidación durante la Sinterización.....</b>	<b>115</b>
I Interacción entre el polvo base y la aleación maestra. ....	115
II Efecto de la Atmósfera. ....	119
<b>6.3 Evolución de los Óxidos en las primeras etapas de la sinterización. ..</b>	<b>123</b>
<b>6.4 Óxidos presentes en los Aceros Sinterizados. ....</b>	<b>128</b>
I Efecto de la Atmósfera de sinterización. ....	128
I Efecto de la Temperatura de sinterización. ....	134
II Análisis mediante XPS de las Superficies de Fractura. ....	138
<b>6.5 Conclusiones Parciales.....</b>	<b>142</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>143</b>

---



En este capítulo se analizan los procesos de oxidación y reducción durante la sinterización de aceros que contienen adiciones de aleaciones maestras con diferentes contenidos de elementos afines por el oxígeno.

Para ello, en primer lugar se ha analizado el polvo de aleación maestra para conocer la composición química y morfología de los óxidos presentes en su superficie, y las etapas en las que tiene la reducción de dichos óxidos.

A continuación se han estudiado los procesos de reducción cuando se incorpora la aleación maestra en el acero. Las etapas de reducción propias del polvo base utilizado son bien conocidas, por lo que estos estudios se han centrado en explicar cómo y porqué se modifican las etapas de reducción típicas del polvo base al añadir a la mezcla la aleación maestra. Este tipo de estudios se han llevado a cabo en dos tipos de atmósfera, inerte y reductora, con el fin de detectar los agentes reductores responsables de cada una de los procesos.

Una vez determinadas las etapas de reducción en las diferentes atmósferas, se ha llevado a cabo un estudio detallado de las primeras etapas de la sinterización. Para ello se han analizado muestras sinterizadas a temperaturas en el rango entre 400 y 1000 °C en condiciones de extrema pureza.

Por último, se describen las características de probetas sinterizadas en distintas condiciones. Para ello, se analizan las superficies de fractura y se describe la composición química y la morfología de los óxidos que quedan presentes incluso después de la sinterización. Además, estos estudios permiten evaluar los mecanismos de fallo típicos de este tipo de aceros.

En general, los estudios se han realizado sobre tres de las aleaciones maestras fabricadas:

- AM1: Fe-40Mn-17Si.
- AM2: Fe-40Mn-15Si-1C.
- AM6: Fe-40Mn-15Si-1C-15Cr-10Ni.

Se han escogido estos tres sistemas de aleación porque representan tres condiciones representativas: AM1 presenta la composición más sencilla (Fe-Mn-Si), AM2 permite estudiar el efecto de añadir carbono en la composición (Fe-Mn-Si-C) y AM6 presenta el contenido más alto en elementos de aleación ya que contiene, además de carbono, adiciones combinadas de Cr y Ni (Fe-Mn-Si-C-Cr-Ni).

Debido a la gran similitud en los fenómenos observados en las distintas aleaciones maestras, en algunos casos se presentan únicamente los estudios realizados con la aleación maestra AM2.

## 6.1 Óxidos presentes en el polvo de Aleación Maestra.

### I Composición química y morfología de los óxidos superficiales.

El análisis de la superficie del polvo de aleación maestra se ha llevado a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS "X-Ray Photoelectron Spectroscopy), que permite analizar la superficie de una muestra y conocer, no solo la concentración de los elementos presentes en la superficie, sino también su estado de oxidación.

La Fig. 6-1 muestra el espectro de XPS de la superficie del polvo de aleación maestra AM2, para dos fracciones de polvo de diferente distribución de tamaño de partícula: <45  $\mu\text{m}$  y entre 45-125  $\mu\text{m}$ . El espectro detectado es idéntico para las dos fracciones de polvo, lo que indica que la composición de la superficie del polvo no está afectada por el tamaño de partícula de la aleación maestra.

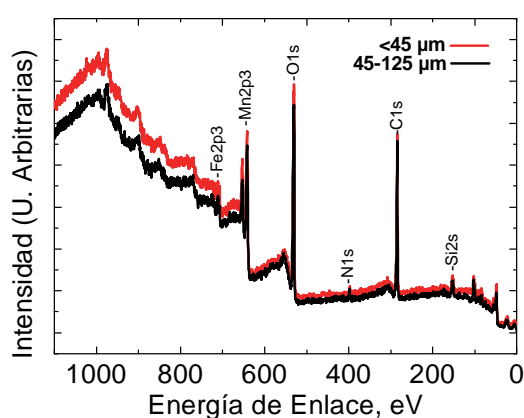


Fig. 6-1. Espectro de XPS de la superficie del polvo de aleación maestra AM2, para dos fracciones de tamaño de partícula.

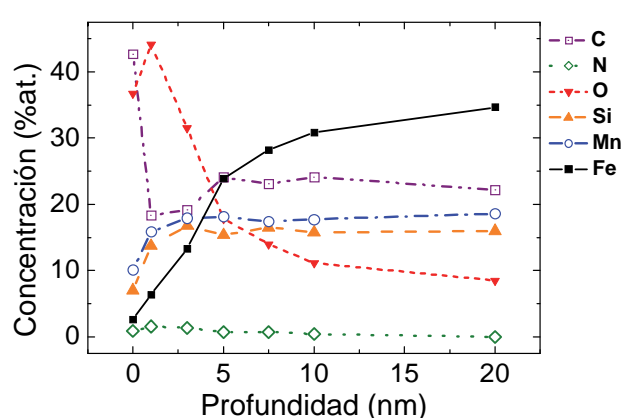


Fig. 6-2. Perfil de composición en profundidad del polvo de aleación maestra AM2 (45-125  $\mu\text{m}$ ).

En la figura se han identificado los picos más representativos de cada uno de los elementos detectados en la superficie: Fe (Fe2p), Mn (Mn2p), Si (Si2s), C (C2s), O (O1s), y algunas trazas de N (N1s) que probablemente provienen del proceso de atomización.

En la Fig. 6-2 se representa el perfil de composición en profundidad de la superficie del polvo de aleación maestra, calculado a partir de los espectros de XPS obtenidos a distintas distancias de la superficie y aplicando factores de sensibilidad <sup>[1]</sup>.

El alto contenido en carbono de la superficie inicial del polvo se debe a la presencia de especies adsorbidas en la superficie. Desaparece fácilmente al bombardear con iones  $\text{Ar}^+$  hasta eliminar una capa de 1 nm de la superficie. A mayores profundidades, el contenido en carbono se mantiene en 20-25 % (at.).

La concentración de oxígeno disminuye de manera continua al aumentar la profundidad. La elevada concentración de oxígeno en las capas externas, indica que los óxidos presentes se encuentran mayoritariamente en la superficie del polvo. El contenido en oxígeno se estabiliza en torno al 10 % (at.) a 20 nm de la superficie.

El análisis de los rangos específicos de energía en los que aparecen las señales características de los elementos formadores de óxidos (Fe, Mn y Si), permite conocer el estado de oxidación de los



mismos a partir de las energías de enlace a las que se registran los distintos picos del espectro, e identificar la contribución de los diferentes estados de oxidación posibles (Fig. 6-3).

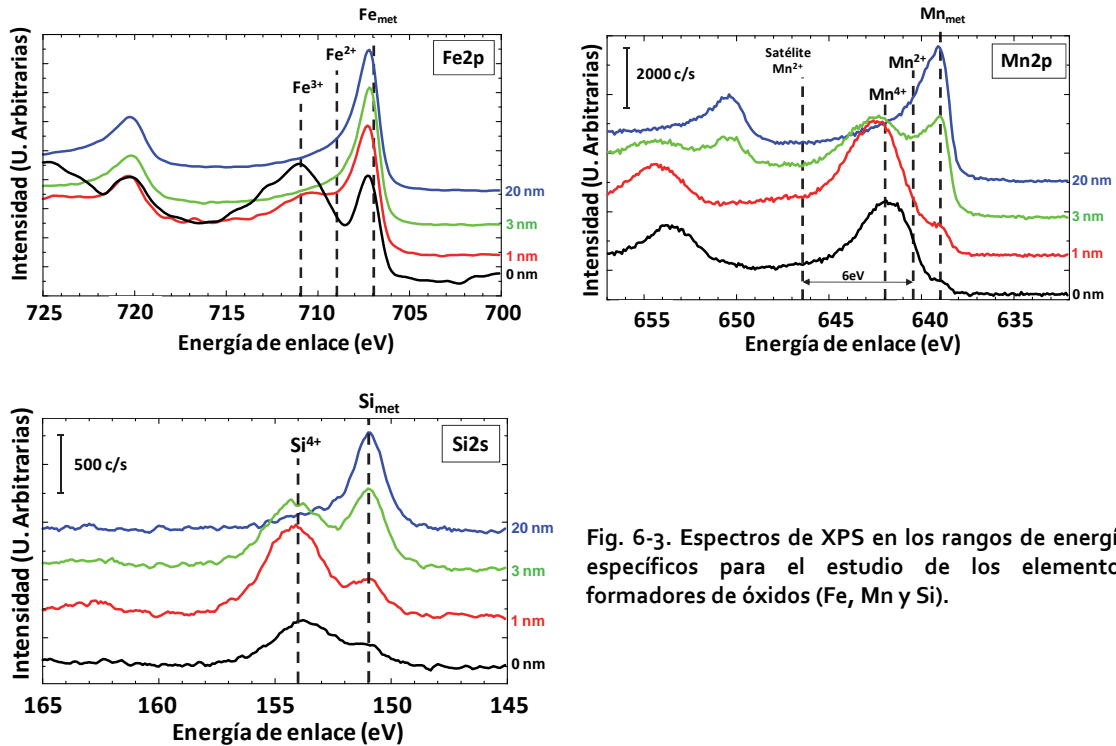


Fig. 6-3. Espectros de XPS en los rangos de energía específicos para el estudio de los elementos formadores de óxidos (Fe, Mn y Si).

Debido a las importantes diferencias en la intensidad de la señal de Fe a las distintas profundidades estudiadas, el espectro de Fe2p se ha representado considerando la intensidad normalizada de la señal. El espectro correspondiente al Fe2p de la Fig. 6-3 indica que el estado de oxidación dominante sería el del  $\text{Fe}^{3+}$  (711 eV), con cierta contribución de  $\text{Fe}^{2+}$  (709 eV).

En el espectro de XPS correspondiente al Mn2p, la cercanía entre las energías de enlace del  $\text{Mn}^{2+}$  (640.5 eV) y el  $\text{Mn}^{4+}$  (642 eV) hace que el estado de oxidación del Mn sea difícil de determinar. Una forma de distinguir la señal del  $\text{Mn}^{2+}$ , es detectar la presencia de un pico satélite que se encuentra 6 eV por encima de la energía de enlace del pico principal <sup>[2]</sup>. En el espectro del Mn de la Fig. 6-3 la contribución mayoritaria al óxido parece venir dada por el  $\text{Mn}^{4+}$ .

El silicio, por su parte está presente como  $\text{Si}^{4+}$  (154 eV), y a medida que se eliminan capas de la superficie aumenta la intensidad del pico correspondiente al Si en estado metálico (151 eV).

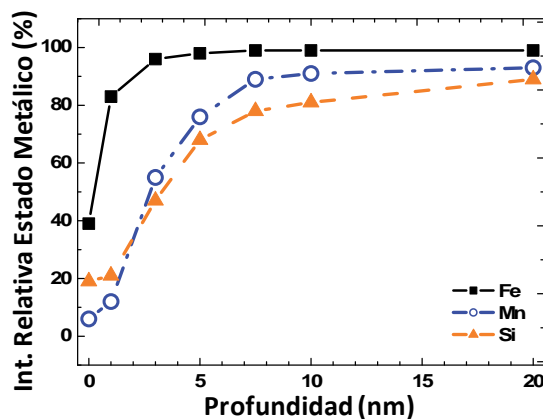


Fig. 6-4. Intensidad relativa del estado metálico.

En la Fig. 6-4 se representa la intensidad relativa de la señal del estado metálico para los tres elementos formadores de óxidos (Fe, Mn y Si). La intensidad relativa se ha calculado a partir de la deconvolución de los diferentes picos presentes en cada señal, dividiendo el área bajo la curva del pico correspondiente al estado metálico, entre la suma de las áreas de todos los picos obtenidos de la deconvolución (estado metálico + estados de oxidación) <sup>[3]</sup>.

En la señal del Fe, la contribución del pico metálico en la superficie de las partículas representa el 40 % del área total de la señal, y esta contribución aumenta hasta un 80 % a una profundidad de solo 1 nm. A 3 nm de profundidad, la señal corresponde completamente con el estado metálico, lo que indica que el grosor de la capa de óxido superficial podría ser inferior a 1 nm (1 ó 2 monocapas).

La contribución los estados metálicos en el Mn y el Si aumenta rápidamente en el rango entre 1 y 5 nm. Después de los 5 nm la curva crece más lentamente, y, a 20 nm la contribución del estado metálico esta entorno al 85 % tanto para el Mn, como para el Si. Según estos datos, las partículas de óxidos estables de Mn y Si podrían tener un grosor inferior a los 7 nm.

La Fig. 6-5 muestra una imagen de la superficie del polvo de aleación maestra. En ella se observan aglomeraciones de partículas de óxidos en áreas concretas de la superficie. La información conjunta que proporcionan los espectros de XPS y las imágenes obtenidas por SEM permite afirmar que la composición química de la superficie del polvo de aleación maestra es heterogénea, y podría consistir en una fina capa de óxido de hierro de aproximadamente 1 nm de grosor, en la que se encuentran de forma dispersa áreas con una aglomeración de partículas de óxidos más estables de Mn y Si de un espesor no superior a los 7 nm.

La morfología superficial descrita es similar a la que se detecta en numerosos polvos base hierro, una fina capa de óxido de hierro, con inclusiones de óxidos más estables <sup>[3-12]</sup>.

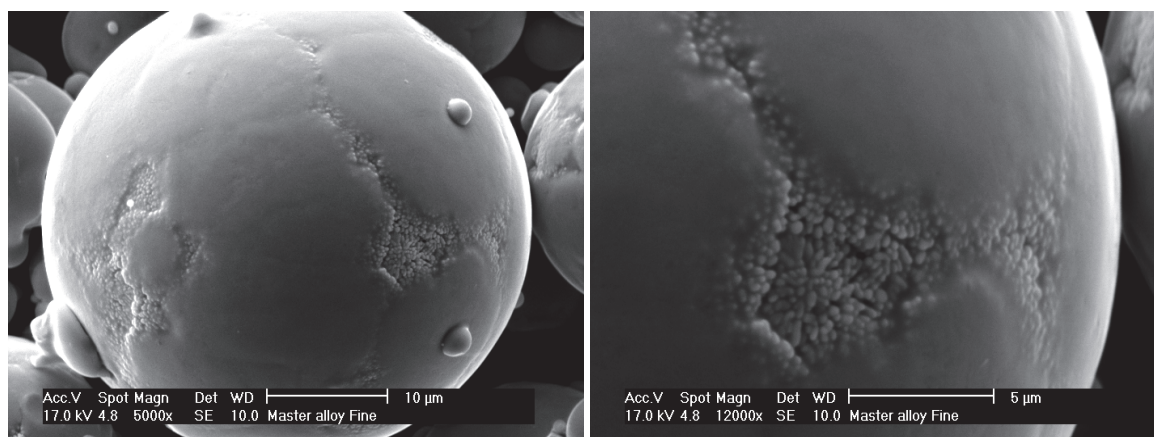


Fig. 6-5. Imagen de SEM de la superficie del polvo de aleación maestra. A la derecha, detalle de las inclusiones de óxidos aislados más estables.

## II Etapas de reducción de los óxidos presente en el polvo de aleación maestra.

Un estudio termogravimétrico permite entender las reacciones de oxidación-reducción que experimenta el polvo de aleación maestra al someterlo a un ciclo térmico.

La figura Fig. 6-6 representa las curvas de termogravimetría (en la fila superior), y su derivada (en la fila inferior), para los tres polvos de diferente composición (AM1, AM2 y AM6). Para aislar el efecto de los agentes reductores se ha seleccionado una atmósfera de Ar en la que el único agente reductor disponible es el carbono, que puede estar presente en la composición inicial de la aleación maestra (como en AM2 y AM6), ó en forma de grafito que se mezcla con el polvo de aleación. En las curvas se observa el comportamiento de las aleaciones con y sin adiciones de grafito.

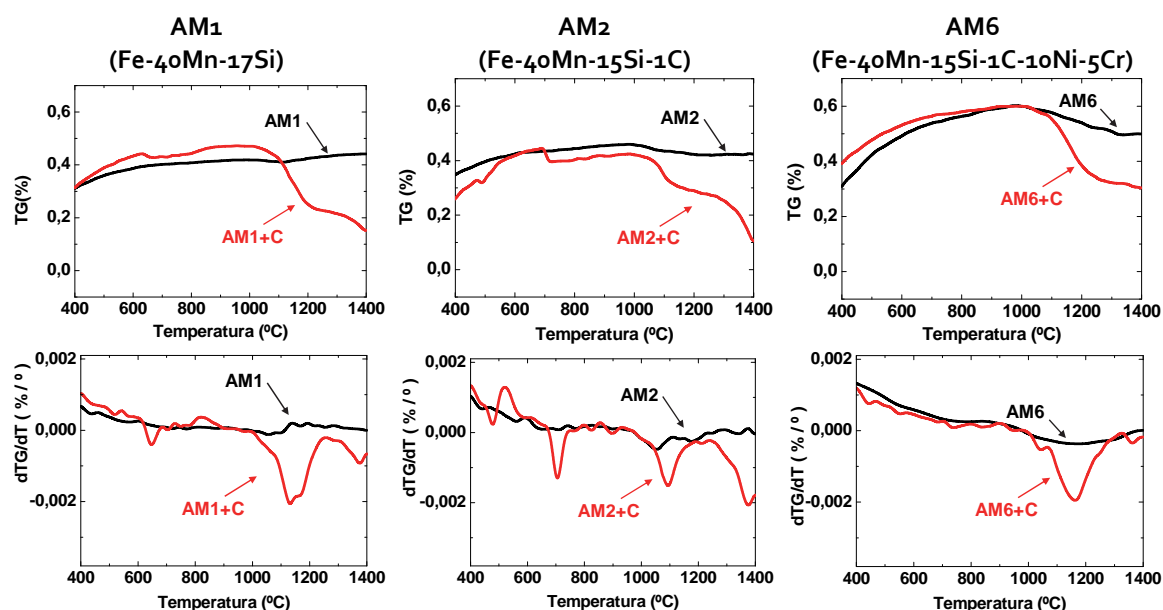


Fig. 6-6. Curvas de termogravimetría (fila superior) y derivada de las curvas (fila inferior) en atmósfera de Ar para los polvos AM1, AM2 y AM6, y para las mezclas de aleación maestra con un 0.6 % de grafito.

En ausencia de carbono, es el caso de la aleación AM1 que no contiene carbono en su composición inicial, si no se añade grafito se observa un continuo aumento en el peso de la muestra al aumentar la temperatura. Sin embargo en las aleaciones AM2 y AM6 que contienen un 1% de carbono en su composición inicial, en ausencia de grafito sí se aprecia una ligera pérdida de masa a temperaturas por encima de los 1000 °C. Sin embargo, la presencia de carbono en la composición inicial de la aleación maestra no parece evitar una cierta oxidación del polvo durante el calentamiento que se refleja en una ganancia de masa en el rango de temperatura entre 400 y 1000 °C.

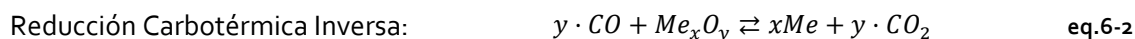
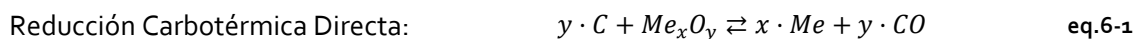
La forma de las curvas de termogravimetría se modifica significativamente al introducir grafito en mezcla con el polvo de aleación maestra, ya que se activan los procesos de reducción. En las aleaciones AM1 y AM2 pueden distinguirse tres etapas de reducción en las que se detecta una pérdida de masa en la curva de termogravimetría acompañada por un pico en la derivada de la curva. En la aleación AM6, sin embargo, la reducción comienza a mayores temperaturas, y se observan únicamente dos etapas. Las pérdidas de masa registradas en cada una de estas etapas, así como las temperaturas a las que tienen lugar, se recogen en la Tabla 6-1. En la tabla se

observa que, las temperaturas a las que tienen lugar las distintas etapas, son similares para las tres aleaciones maestras estudiadas.

Composición de la aleación maestra		Pérdidas de masa		
		Etapas	Tª(°C)	Δm (%)
AM1 + C	Fe-40Mn-17Si	I	~650	-0.02
		II	1100-1200	-0.2
		III	~1370	-0.1
AM2 + C	Fe-40Mn-15Si-1C	I	~700	-0.05
		II	~1100	-0.1
		III	~1370	-0.2
AM6 + C	Fe-40Mn-15Si-1C-15Cr-10Ni	I	-	-
		II	~1160	-0.3
		III	-	-

Tabla 6-1 Magnitud de la pérdida de masa (en %) detectada a distintas temperaturas, en los estudios de termogravimetría realizados en las mezclas de aleación maestra con un 0.6 % (en peso) de grafito.

La primera etapa de reducción, que tiene lugar a temperaturas en el entorno de los 650-700 °C, solo se detecta en las aleaciones AM1 y AM2 y está vinculada a la reducción carbotérmica (eq.6-1, eq.6-2) de los óxidos de hierro presentes en la superficie de las partículas de polvo. La ausencia de esta primera etapa de reducción en la aleación AM6, podría estar ligada a la presencia de Cr en su composición. Estudios realizados en polvos prealeados con Cr en atmósferas inertes, han mostrado que los procesos de reducción se desplazan a altas temperaturas como consecuencia de la transformación de los óxidos de hierro en óxidos de mayor estabilidad, en el rango de temperatura entre 400-700 °C<sup>[13, 14]</sup>.



Incluso en los casos en los que tiene lugar la primera etapa de reducción de óxidos de hierro (AM1+C y AM2+C), se observa una cierta ganancia de masa al aumentar la temperatura entre 700 y 1000 °C. Otros autores, han observado un comportamiento similar en polvos prealeados de Mn y Mn-Cr<sup>[3, 15]</sup>. Esto se debe a que, a las temperaturas a las que se produce la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro (~700 °C), las condiciones no son lo suficientemente reductoras como para prevenir la formación de óxidos de mayor estabilidad, de manera que la pérdida de masa debida a la reducción de óxidos de hierro se compensa por la formación de nuevos óxidos. Solo al calentar por encima de 1000 °C se observa una pérdida de masa continua y significativa, que indica una eliminación efectiva del oxígeno.

La segunda y la tercera etapa de reducción, que tienen lugar respectivamente a 1100-1200 °C y a 1370 °C proporcionan las pérdidas de masa más significativas. Las altas temperaturas necesarias para activar los procesos de reducción, indican que los óxidos presentes poseen una elevada estabilidad.

## 6.2 Etapas de Reducción/Oxidación durante la Sinterización.

### I Interacción entre el polvo base y la aleación maestra.

En este apartado se analizan los procesos de reducción y oxidación que tienen lugar en compactos en verde fabricados a partir de mezclas que contienen polvo base, aleación maestra y grafito, prestando especial atención a la modificación de las etapas de reducción típicas del polvo base como consecuencia de la presencia de aleación maestra.

#### a) Mezclas con un polvo base de hierro puro atomizado en agua.

En primer lugar se ha estudiado individualmente el comportamiento del polvo base (hierro atomizado en agua). En la Fig. 6-7 se representan las curvas obtenidas del ensayo de termogravimetría con espectrometría de masas acoplada realizado sobre un compacto en verde de polvo de hierro con un 0.6 % de grafito, en atmósfera de Ar. La curva de la izquierda representa la derivada de la curva de termogravimetría, que, como puede observarse, es una réplica inversa de la curva de la masa m28 registrada en el espectrómetro de masas.

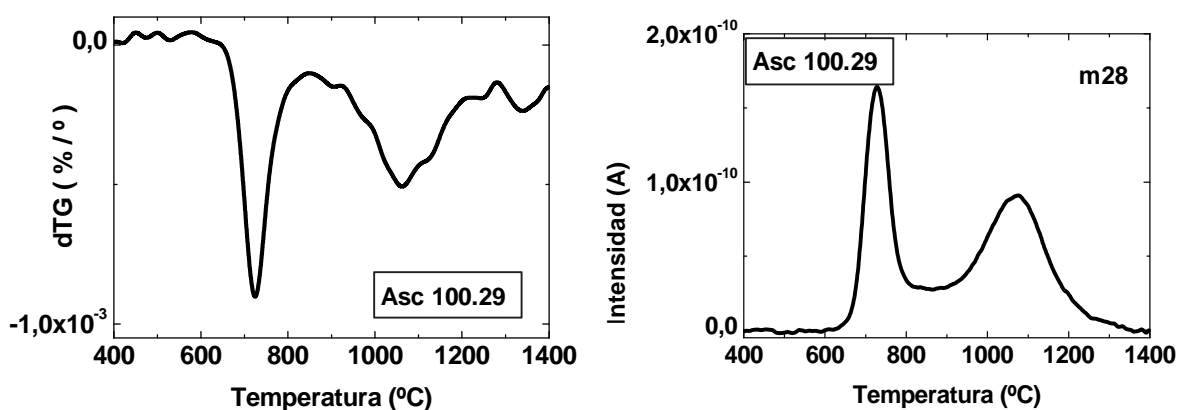
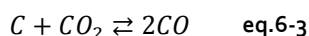


Fig. 6-7. Ensayo en atmósfera de Ar de termogravimetría con espectrometría de masa acoplada sobre un compacto en verde de polvo de hierro atomizado ASC100.29 con 0.6 % (en peso) de grafito. Izq.: Derivada de la curva de termogravimetría. Dcha.: Evolución con la temperatura de la masa m28 (CO).

Las curvas obtenidas en estos ensayos, son idénticas a las descritas en la literatura para este mismo polvo de hierro <sup>[16-18]</sup>. Los picos de masa m28 representados se identifican con la presencia CO, ya que vienen acompañados de curvas idénticas de menor intensidad en la masa m12 (C) y en la masa m44 (CO<sub>2</sub>) <sup>[19]</sup>. La relación entre estas tres especies viene dada por el equilibrio de Boudouard, que a estas temperaturas está desplazado hacia la producción de CO (eq.6-3).



Los picos detectados en ambas curvas muestran la presencia de dos etapas de reducción. La primera (entorno a los 700 °C) que corresponde con la reducción carbotérmica de óxidos de baja estabilidad, es decir, óxidos de hierro superficiales. Y la segunda, que se atribuye a la reducción de óxidos internos que requieren mayores temperaturas para difundir hasta la superficie de la partícula donde pueden ser reducidos. Esta segunda etapa puede deberse también a la reducción de óxidos de mayor estabilidad.

Las etapas de reducción identificadas en el polvo de hierro atomizado, se ven modificadas por la presencia de aleación maestra en la mezcla. En la Fig. 6-8, se representan las curvas de termogravimetría de mezclas con distintas aleaciones maestras.

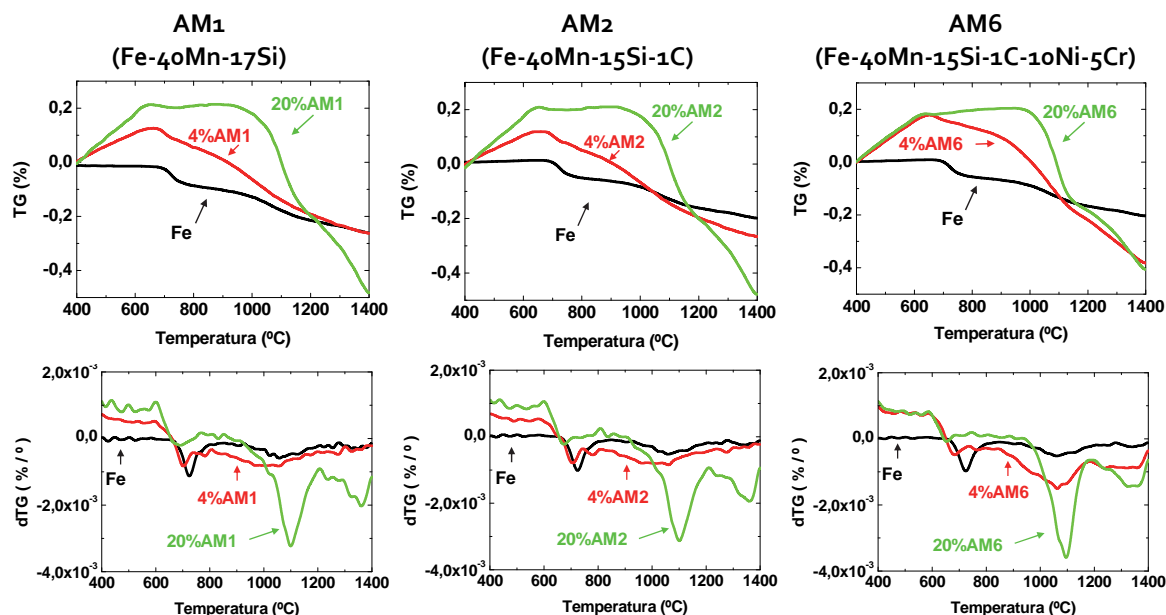


Fig. 6-8. Curvas de termogravimetría (fila superior) y su derivada (fila inferior) en atmósfera de Ar para mezclas con polvo base de hierro (ASC100.2g): Fe-0.6C, Fe-0.6C-4AM2 y Fe-0.6C-20AM2 (composiciones en % en peso).

El comportamiento de las mezclas que contienen aleación maestra es muy parecido para las tres aleaciones utilizadas. Al aumentar el contenido de aleación maestra, desaparece progresivamente la primera etapa de reducción, y la reducción se desplaza a temperaturas más altas. Para altos contenidos de aleación maestra (20 %) pueden definirse tres etapas de reducción que coinciden con las etapas propias del polvo de aleación maestra:

- Etapa I (~700 °C): la pérdida de masa en esta etapa disminuye al aumentar el contenido de aleación maestra.
- Etapa II (~1100 °C): da lugar a la pérdida de masa más significativa en las muestras que contienen aleación maestra. La intensidad de esta etapa de reducción aumenta al aumentar la cantidad de aleación maestra.
- Etapa III (~1375 °C): se detecta para altos contenidos en aleación maestra.

Además, en las muestras que contienen aleación maestra, se observa una ganancia de peso inicial que podría estar asociada con la oxidación del polvo de aleación maestra durante la etapa de calentamiento. Introduciendo una etapa de desgasificación de 2 horas en la cámara de ensayo antes del calentamiento, esta oxidación inicial se elimina casi por completo (Fig. 6-9).

En las gráficas de la Fig. 6-9, se observa que el pico de reducción de baja temperatura (700 °C) se desplaza a temperaturas menores y disminuye su intensidad al aumentar el contenido de aleación maestra. Este efecto se ha observado también en la sinterización de aceros al Mn <sup>[3, 14]</sup>.

A pesar de que la aleación maestra es el componente minoritario en la mezcla, dada su mayor afinidad por el oxígeno, y por tanto la mayor estabilidad de los óxidos que se forman en su superficie, los procesos de reducción en las mezclas están fuertemente influenciados por su presencia. A medida que aumenta su proporción en la mezcla, disminuye la pérdida de masa

total, desaparecen las etapas típicas de la reducción del hierro y las etapas de reducción propias de la aleación maestra se hacen más significativas.

La desaparición de las etapas propias de la reducción del óxido de hierro presente en la superficie del polvo base podría indicar que se está produciendo una transferencia de oxígeno desde la superficie del polvo base hacia la superficie de la aleación maestra.

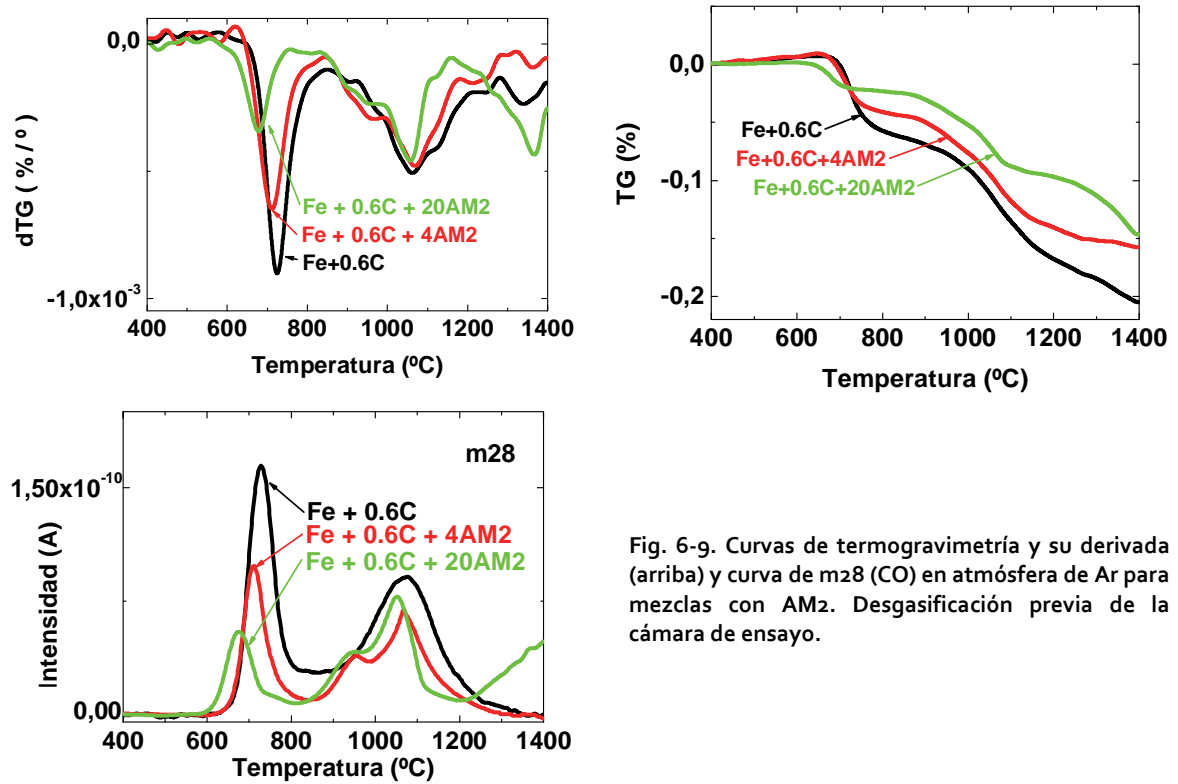


Fig. 6-9. Curvas de termogravimetría y su derivada (arriba) y curva de m28 (CO) en atmósfera de Ar para mezclas con AM2. Desgasificación previa de la cámara de ensayo.

Las condiciones de temperatura y presión parcial de los gases de la atmósfera ( $P_{CO}/P_{CO_2}$ ) a las temperaturas a las que tiene lugar la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) podrían resultar reductoras para el hierro pero oxidantes para elementos de mayor afinidad por el oxígeno como el Mn y el Si (véase Fig. 6-9 y Fig. 6-10). De esta forma, el CO generado en la reducción del hierro podría reaccionar con los elementos presentes en la aleación maestra, formando óxidos estables de Mn y Si (Fig. 6-10). Globalmente no se detectan pérdidas de peso, porque lo que está ocurriendo es una transferencia de oxígeno. Puede decirse que, los elementos presentes en la aleación maestra actúan "atrapando" el oxígeno que proviene de la reducción del polvo base.

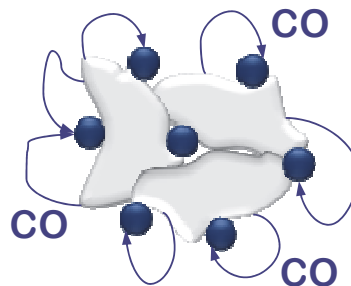


Fig. 6-10. Esquema representativo del efecto de "transferencia de oxígeno". El CO generado de la reducción del óxido de hierro oxida a los elementos de elevada afinidad por el oxígeno.



b) Mezclas con distintos polvos base.

En la Fig. 6-11, se presentan los análisis térmicos realizados sobre compactos en verde que contienen adiciones de AM2 sobre diferentes polvos base.

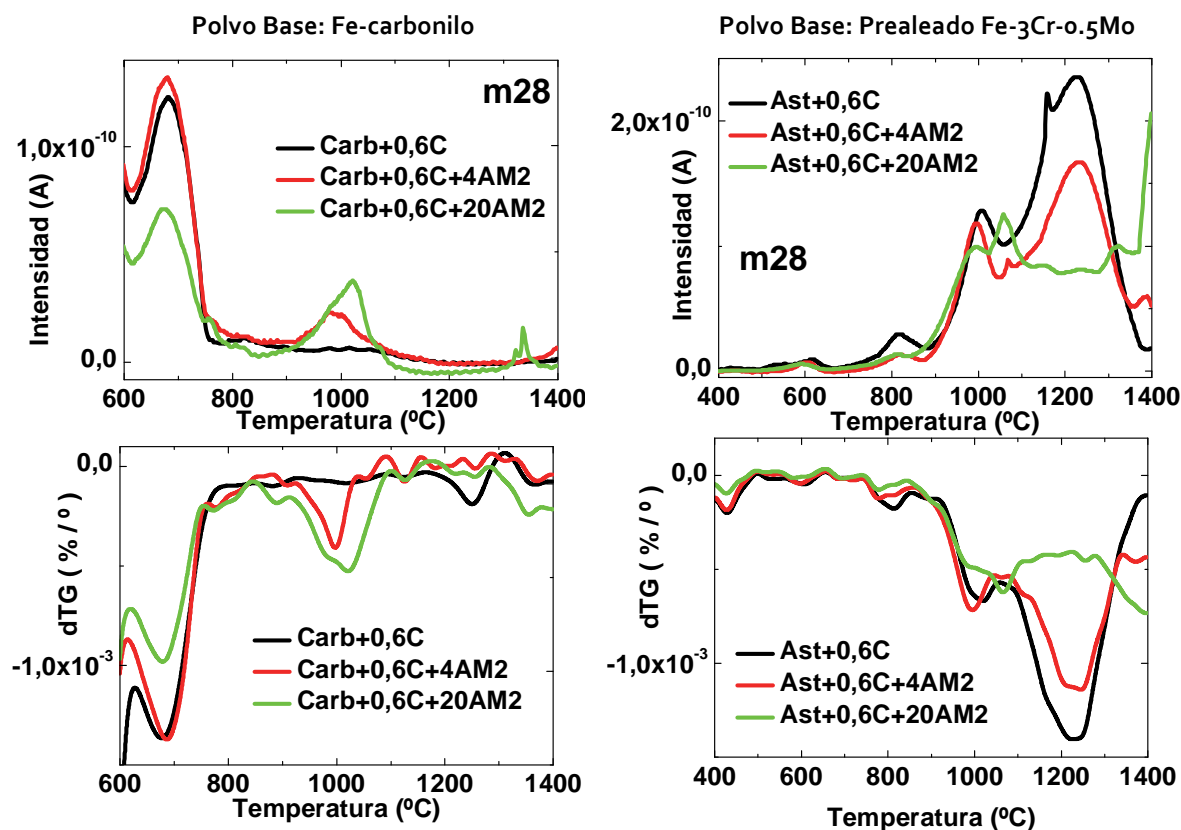


Fig. 6-11. Análisis de termogravimetría (abajo) con espectrometría de masas acoplada (arriba) en mezclas de polvo base, aleación maestra AM2 y 0.6 % C.

El polvo de hierro carbonilo es un polvo de elevada pureza, que se obtiene de la descomposición térmica del hierro pentacarbonilo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . No contiene ninguna de las impurezas habituales (S, P, Mn, Si, Cu, As, Sb) puesto que estos elementos no forman carbonilos <sup>[20, 21]</sup>. Las curvas de análisis térmico de los compactos con polvo base carbonilo (Fig. 6-11-columna izquierda) se representan a partir de los 600 °C, ya que entre 400-600 °C los procesos que tienen lugar no están asociados a la reducción de óxidos, sino a la descomposición de ciertos carburos y nitruros presentes en el polvo base <sup>[22]</sup>.

La reducción carbotérmica de los óxidos de la superficie del polvo de hierro carbonilo se observa en torno a los 700 °C. Al no contener impurezas que formen óxidos internos ó óxidos de elevada estabilidad, el pico de reducción de alta temperatura (que se observaba en el polvo de hierro atomizado en agua) desaparece para el polvo carbonilo.

De nuevo se aprecia como al aumentar el contenido de aleación maestra, la intensidad de las etapas de reducción propias del polvo base disminuye, y aparecen nuevos picos de reducción que corresponden en temperatura con los de las etapas descritas para la aleación maestra.

En el polvo de hierro prealeado con Cr-Mo la presencia de Cr hace que las reacciones de reducción se desplacen a temperaturas mayores. El pico de reducción que aparece normalmente en polvos de hierro a 700 °C desaparece, y, la primera reducción importante se observa en torno



a los 1000 °C, ya que los óxidos de hierro se transforman en óxidos más estables en el rango de temperatura entre los 400 °C y los 700 °C, por enriquecimiento de cationes <sup>[14, 16]</sup>.

Al añadir aleación maestra a un polvo prealeado con Cr-Mo, los procesos de reducción se desplazan a temperaturas aún mayores, y los picos de reducción propios del polvo base disminuyen en intensidad ó incluso desaparecen. La diferencia fundamental encontrada en los estudios con este polvo base, es que las nuevas etapas de reducción parecen estar desplazadas hacia temperaturas aún mayores a las de la reducción de la aleación maestra. Esto indica que, el uso de las aleaciones maestras diseñadas en combinación con polvos prealeados con Cr, puede dar lugar a la formación de óxidos incluso más estables que los óxidos presentes en la propia aleación maestra, ó en el polvo base inicial. Esto significa que la adición de aleaciones maestras a un polvo prealeado con Cr exigiría unas condiciones de sinterización aún más restrictivas.

## II Efecto de la Atmósfera.

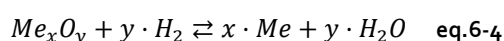
Para conocer el efecto de la atmósfera de sinterización en las etapas de reducción, se han realizado ensayos de dilatometría con espectrometría de masas acoplada, tanto en atmósfera inerte (Ar) como en atmósfera reductora (H<sub>2</sub>). Se han utilizado aleaciones maestras de diferente composición (AM1, AM2 y AM16), que se añaden a los compactos en verde en un 4 % en peso.

En la Fig. 6-12 se presentan las curvas de dilatometría en ambas atmósferas. Superpuesta a la curva de dilatometría se representa la evolución con la temperatura de las masas más significativas detectadas con el espectrómetro durante el proceso.

Se observa un comportamiento similar para las tres aleaciones maestras. En los ensayos realizados en Ar (columna izquierda en Fig. 6-12), los procesos de reducción tienen lugar aproximadamente en los mismos rangos de temperatura definidos con los ensayos de termogravimetría. Las curvas de m28 (CO) indican una primera etapa de reducción en torno a los 630-660 °C, de menor intensidad, que corresponde a la reducción de óxidos menos estables (óxidos de hierro). A continuación, se registra una señal muy ancha de m28 (CO), con picos en torno a los 1100 °C y 1200 °C. Esta señal de m28 (CO) no se registra completamente al alcanzar 1300 °C (temperatura máxima del ciclo) lo que indica que a esta temperatura, la reducción aún no se ha completado.

Comparando estas curvas con las curvas de reducción típicas del polvo base utilizado <sup>[16-18, 23]</sup>, se aprecia una importante reducción en la intensidad de la primera etapa de reducción (630-660 °C), que ocurre como consecuencia de añadir al polvo base solo un 4 % de aleación maestra. La reducción en la intensidad de CO registrada en esta primera etapa de reducción se debe al fenómeno de transferencia de oxígeno descrito anteriormente.

Cuando la sinterización tiene lugar en una atmósfera reductora de H<sub>2</sub> (columna derecha de la Fig. 6-12), los óxidos de hierro se reducen a temperaturas en torno a los 400 °C por reacción con el H<sub>2</sub> de la atmósfera (Fig. 6-4), dando lugar a una señal de m18 (H<sub>2</sub>O) que es producto de esta reacción de reducción <sup>[16, 18]</sup>. Al reducirse los óxidos de hierro a temperaturas más bajas, a las que la reactividad de los elementos de elevada afinidad por el oxígeno aún no es tan alta, se reduce el riesgo de que se produzca el fenómeno de transferencia de oxígeno descrito anteriormente.



Incluso en presencia de hidrógeno, la reducción de los óxidos más estables tiene lugar a través de la reacción carbotérmica ya que, a las temperaturas a las que es posible reducir estos óxidos, el agente reductor más efectivo es siempre el carbono. La reducción de los óxidos estables da lugar a un pico de m28 (CO) que comienza a partir de los 1000 °C y que no se registra completamente ni siquiera al alcanzar los 1300 °C.

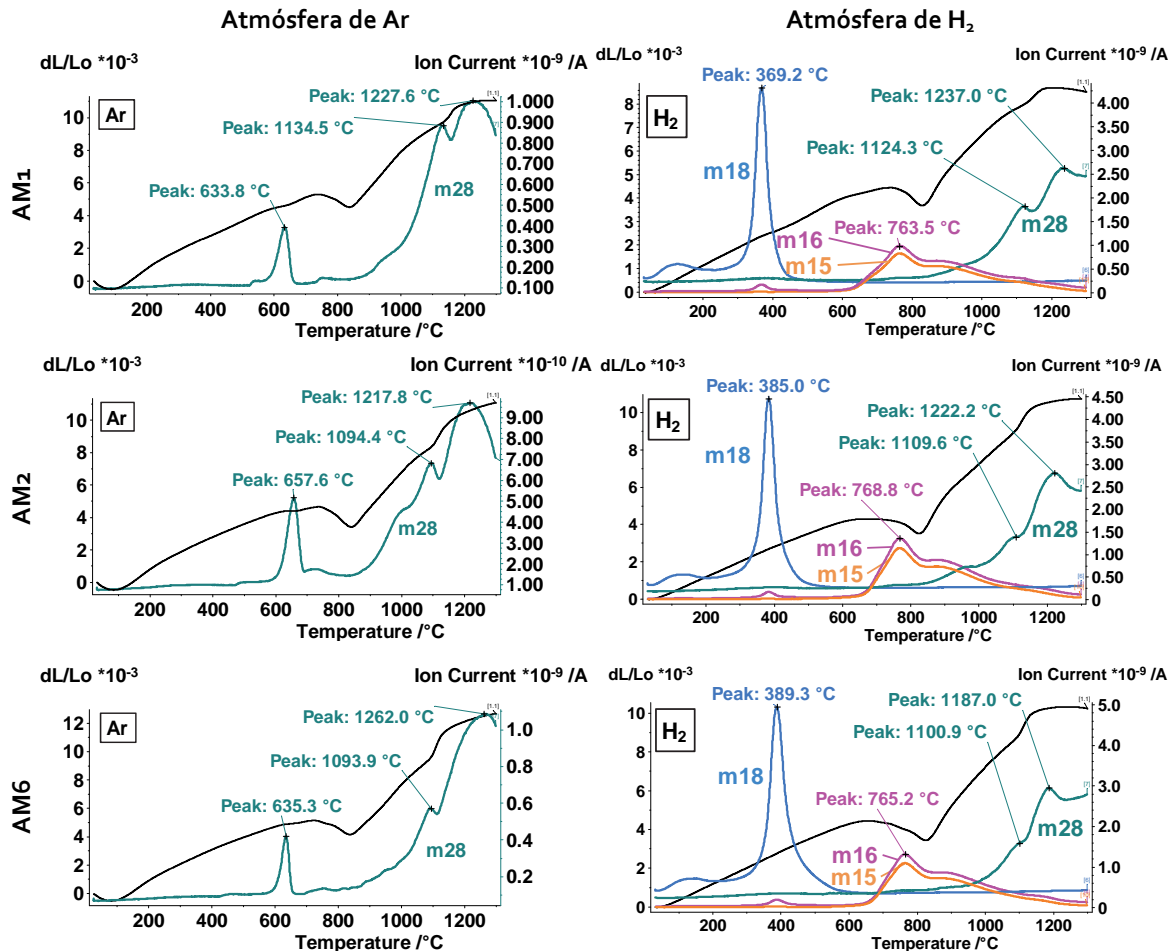
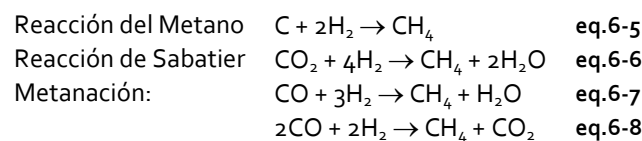


Fig. 6-12. Ensayos de dilatometría con espectrometría de masas acoplada para compactos en verde que contienen Fe-0.6%C-4%AM, en atmósferas de H<sub>2</sub> y Ar.

La sinterización en H<sub>2</sub> de aceros que contienen aleación maestra, da lugar a un fenómeno interesante que no se ha detectado nunca anteriormente. A temperaturas en torno a los 750 °C se detecta la presencia de un pico de masa m16 (CH<sub>4</sub>). Se sabe que esta señal corresponde al compuesto CH<sub>4</sub>, porque va seguida de una curva paralela de masa m15 (CH<sup>3+</sup>), un fragmento de la ionización que se detecta siempre en los espectros de CH<sub>4</sub>.

Las posibles reacciones entre los gases presentes en la atmósfera, que darían lugar a la formación de metano se recogen en las ecuaciones eq.6-5, eq.6-6, eq.6-7 y eq.6-8.



En la Fig. 6-13 se representa el incremento de la energía libre de Gibbs como función de la temperatura para las reacciones propuestas, calculada utilizando el software HSC Chemistry 4.1<sup>[24]</sup>. Se observa que, a las temperaturas a las que aparece el pico de metano, la energía libre de estas reacciones es positiva, por lo que la formación espontánea de metano a través de estas reacciones, a las temperaturas a las que se registra el pico, es poco probable.

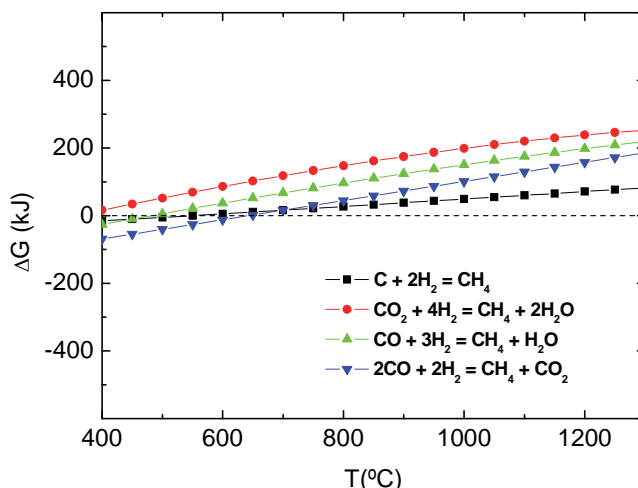
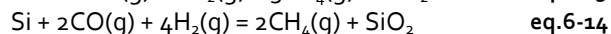
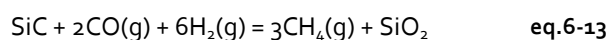
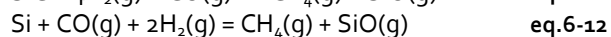
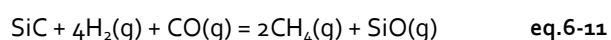
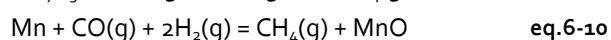
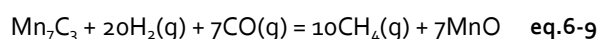


Fig. 6-13. Energía libre de Gibbs de las posibles reacciones que darían lugar a la formación de  $\text{CH}_4$  por la interacción de los gases presentes en la atmósfera de sinterización. Cálculo realizados con el software HSC Chemistry v4.1<sup>[24]</sup>.

Puesto que la presencia de este pico de metano está ligada a la adición de aleación maestra, se plantea la posibilidad que los elementos de elevada afinidad por el oxígeno presentes en las partículas de aleación estén tomando parte en la reacción. Podría ocurrir que el Mn y el Si, ó quizá alguno de sus carburos, pudiesen reaccionar con el CO y el  $\text{H}_2$  de la atmósfera y oxidarse formando  $\text{CH}_4$  a partir de las siguientes reacciones:



La representación de la energía libre de Gibbs de estas reacciones (Fig. 6-14) muestra que al menos cuatro de ellas (eq.6-9, eq.6-10, eq.6-13, y eq.6-14) serían espontáneas en el rango de temperaturas en el que se forma el metano, por lo que sería viable que tuviesen lugar. Además, precisamente en el rango de temperaturas en el que ocurren estas reacciones es en el que el equilibrio de Boudouard se desplaza hacia la formación de CO.

Puesto que la formación de  $\text{CH}_4$  no se ha detectado anteriormente en aceros sinterizados que contienen Mn, podría ser que tuviese relación con la presencia de Si, por lo que las reacciones eq.6-13, y eq.6-14 serían las más probables.

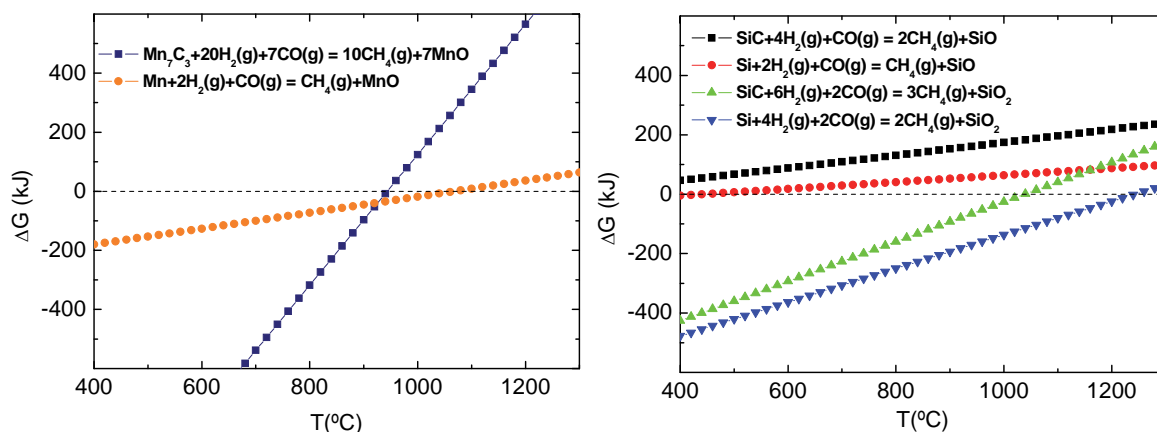


Fig. 6-14. Energía libre de Gibbs de las posibles reacciones que darían lugar a la formación de  $\text{CH}_4$  a través de la oxidación de los elementos con elevada afinidad por el oxígeno: Izq. Mn, Dcha. Si. Cálculos realizados con el software HSC Chemistry v4.1<sup>[24]</sup>.

La Fig. 6-15 muestra la microestructura de aceros que contienen adiciones de la aleación maestra AM1 sinterizados en  $\text{H}_2$  y Ar. Se observa una mayor decarburización en los aceros sinterizados en  $\text{H}_2$  a pesar de que, como se vio anteriormente, en presencia de  $\text{H}_2$  se consume una menor cantidad de carbono por la reacción carbotérmica. Esta mayor decarburización puede ser, sin embargo, consecuencia de las reacciones de formación de  $\text{CH}_4$  que, como se observa en las ecuaciones propuestas (eq.6-9, eq.6-10, eq.6-13, y eq.6-14) consumen carbono en forma de CO.

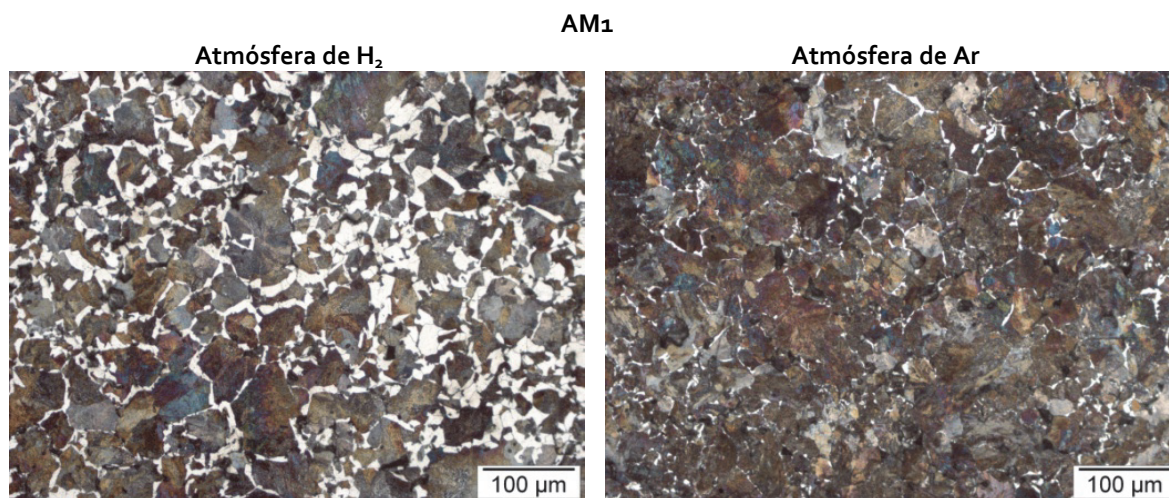


Fig. 6-15. Metalografía de las probetas sinterizadas en Ar e  $\text{H}_2$  con adiciones de AM1.

Tanto la desaparición del pico de CO que indica la reducción carbotérmica de los óxidos menos estables, como con la presencia del pico de metano que puede explicarse a través de las reacciones de oxidación del Mn y el Si en presencia de CO y  $\text{H}_2$ , apuntan a que la reducción de óxidos de menor estabilidad pueda dar lugar a la formación de óxidos más estables, y apoyan la teoría de la transferencia de oxígeno planteada anteriormente.

### 6.3 Evolución de los Óxidos en las primeras etapas de la sinterización.

La información obtenida de los estudios de reducción-oxidación en mezclas de polvo base y aleación maestra, indican que la reducción de los óxidos de hierro presentes en la superficie del polvo base puede dar lugar a la formación de óxidos más estables en la superficie de la aleación maestra.

Con el fin de eliminar de la atmósfera el CO generado durante la reducción del óxido de hierro del polvo base, se han realizado tratamientos térmicos en alto vacío ( $10^{-6}$  mbar), y se ha estudiado mediante XPS la composición química de la superficie de las muestras tratadas térmicamente. En estos ensayos se han utilizado compactos en verde con un elevado contenido de aleación maestra (Fe-0.6 %C-20 %AM<sub>2</sub>), para exagerar los procesos de interacción entre esta y el polvo base.

En la Fig. 6-16 se presenta el perfil de composición de las mezclas tratadas a distintas temperaturas. El contenido en O (oxígeno atómico) detectado en la superficie disminuye de manera continua al aumentar la temperatura debido a la reducción carbotérmica de los óxidos. Como en vacío el único agente reductor es el carbono introducido en forma de grafito en la mezcla, el contenido de carbono disminuye proporcionalmente al de oxígeno con la temperatura.

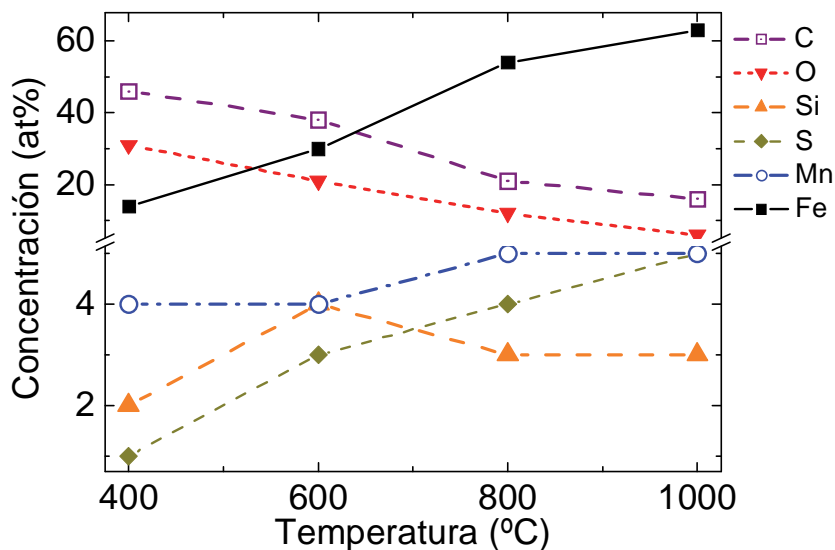
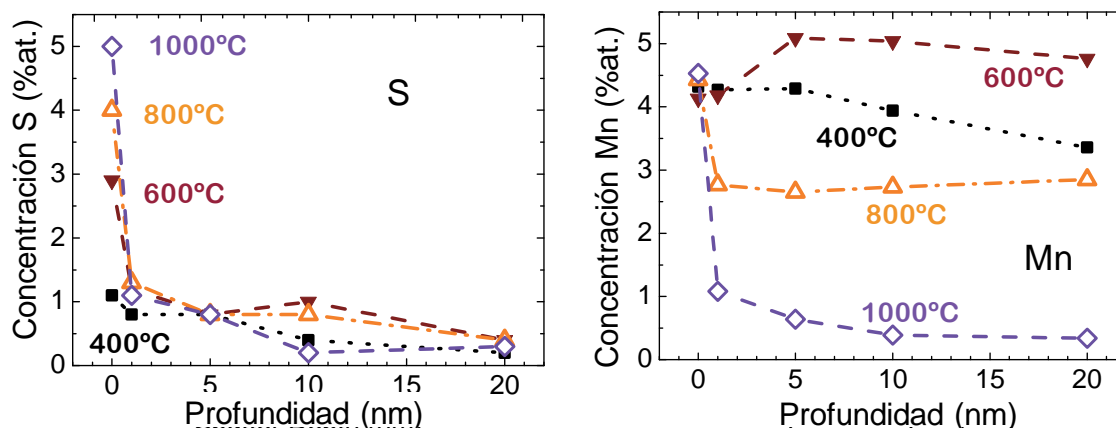


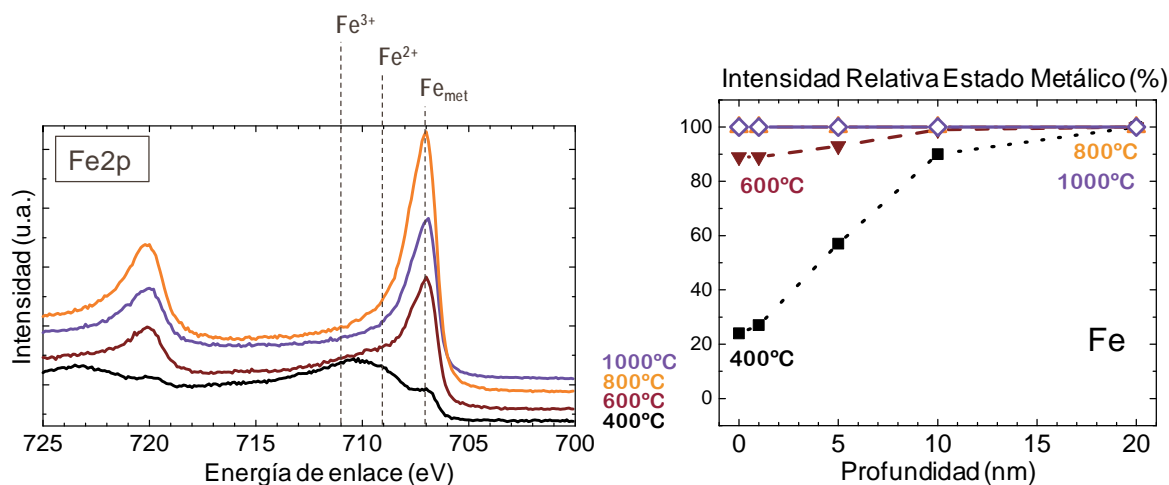
Fig. 6-16. Composición de la superficie de los compactos en verde (en %at.), tras los distintos tratamientos térmicos

En la superficie de todas las muestras tratadas térmicamente, se observan segregaciones de S, cuya concentración aumenta de forma casi lineal con la temperatura. Este azufre se encuentra en forma de trazas en la composición inicial del polvo base y al aumentar la temperatura difunde hacia la superficie.

La Fig. 6-17 muestra el perfil de composición en profundidad para el Mn y el S. En ambos casos al aumentar la temperatura se observa un enriquecimiento en Mn y S en la superficie de las muestras, que se elimina retirando una capa de solo 1 nm. Esto indica que ambos elementos podrían combinarse en la superficie formando una capa de menos de 1 nm de MnS. La Fig. 6-17 muestra también como la concentración de Mn se reduce de manera muy importante en el rango de temperaturas entre 800-1000 °C, en las que la evaporación de Mn es muy significativa.



La evolución en la señal correspondiente al Fe2p con la temperatura (Fig. 6-18) muestra que a 600 °C la contribución del Fe metálico está en torno al 90 %, por lo que se sabe que bajo las condiciones utilizadas, la reducción carbotérmica del óxido de Fe es casi completa a 600 °C. La reducción del óxido a esta temperatura tan baja se debe a que el hierro se encuentra formando óxidos fácilmente reducibles del tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{FeO}$ .





Según la evolución de la intensidad relativa del pico metálico en el Si, los óxidos se reducen de manera continua entre 600 y 1000 °C (Fig. 6-19). Además, se observa que el pico correspondiente al estado oxidado se desplaza ligeramente hacia mayores energías de enlace al pasar de 600 a 800°C lo que podría indicar una transformación del tipo de óxidos.

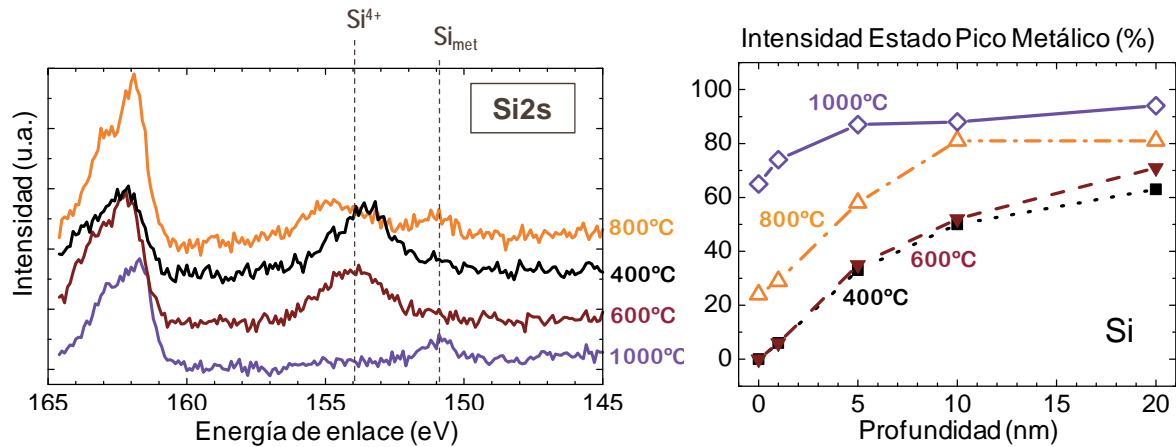


Fig. 6-19. Espectro de XPS en el rango de energía del Si2s (Izq.), e Intensidad relativa del pico correspondiente al Si metálico (dcha.).

En el caso del Mn (Fig. 6-20), la principal reducción de los cationes tiene lugar entre 600 y 800 °C. A 1000 °C la intensidad relativa del estado metálico de Mn disminuye, pero, según muestra la Fig. 6-21 la concentración de cationes no aumenta, por lo que la reducción en la intensidad relativa del pico metálico no se debe a un proceso de oxidación, sino a la pérdida de Mn metálico de la matriz por evaporación.

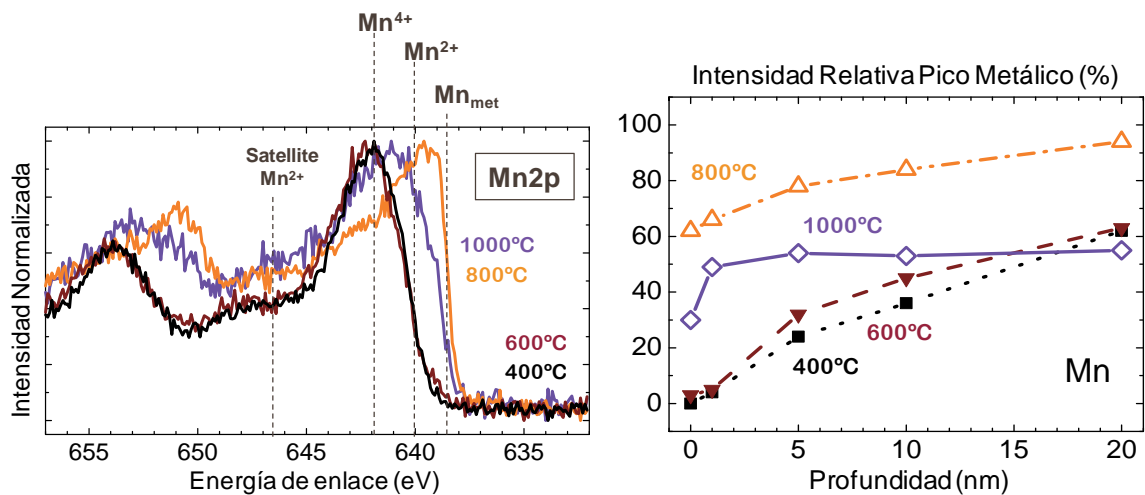


Fig. 6-20. Espectro de XPS en el rango de energía del Mn2p (Izq.), e Intensidad relativa del pico correspondiente al Mn metálico (dcha.).

Al pasar de 600 a 1000 °C se observa que aumenta progresivamente la intensidad del pico correspondiente al  $Mn^{2+}$ , y se confirma con un ligero aumento en la intensidad del pico satélite (Fig. 6-20). Al aumentar la temperatura, los cationes de  $Mn^{2+}$  podrían estar aumentando en proporción a los de  $Mn^{4+}$ , lo que apunta a que pueda estar ocurriendo un proceso de transformación de óxidos.

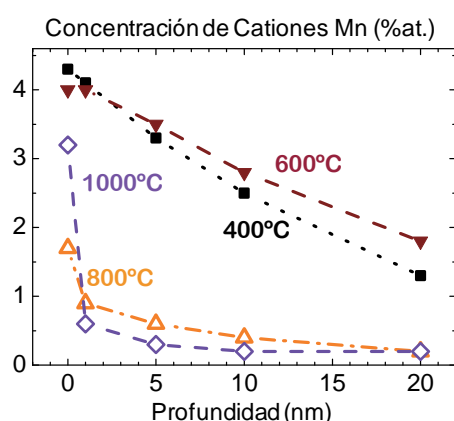


Fig. 6-21. Concentración de Cationes de Mn a las distintas temperaturas.

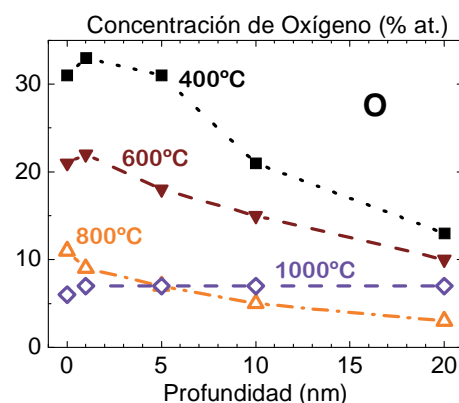


Fig. 6-22. Perfil de concentración de O en las muestras tratadas térmicamente.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que, bajo las condiciones de extremada pureza de la atmósfera utilizadas en los tratamientos térmicos, es posible reducir los óxidos de Mn y Si en el rango de temperaturas de 600 °C a 1000 °C. Hay que tener en cuenta que, en vacío, los productos de las distintas reacciones se eliminan de forma continua de la atmósfera, de manera que el riesgo de re-oxidación se reduce considerablemente.

Sin embargo, entre 800 y 1000 °C no se elimina oxígeno del compacto (ver Fig. 6-22), y justo antes, en el rango entre 600-800 °C hay indicios de que pueda tener lugar un fenómeno de transformación de óxidos (por los cambios en la posición de las bandas de energía). Resulta significativo el hecho de que sea precisamente en este mismo rango de temperaturas en el que se detectó la transferencia de oxígeno en los ensayos realizados en Ar e H<sub>2</sub>.

Con el fin de conocer la estabilidad de los diferentes óxidos que podrían formarse, se ha representado en la Fig. 6-23 el diagrama de Ellingham-Richardson calculado a presión atmosférica utilizando el software HSC Chemistry 7.0<sup>[25]</sup>. Este diagrama muestra la estabilidad de diferentes óxidos que pueden formarse en el sistema Mn-Si-O. De acuerdo con el diagrama, los óxidos más estables en este sistema son aquellos que contienen Si, ya sean óxidos simples del tipo SiO<sub>2</sub> ó complejos como MnSiO<sub>3</sub>, ó Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Para conocer la posible estequiometría de los óxidos presentes en la muestra tratada a 1000 °C, se ha representado en la Fig. 6-24 la concentración relativa de cationes considerando que los formadores de óxidos son únicamente el Mn y el Si. El enriquecimiento superficial en cationes de Mn se debe a la presencia de sulfuros de manganeso. Tras eliminar una capa de 1 nm de la superficie, se observa que el ratio Mn/Si se mantiene prácticamente constante, es independiente de la profundidad (hasta los 20 nm) y es aproximadamente 1:1, lo que sugiere la presencia de óxidos del tipo MnSiO<sub>3</sub>.

Estudios acerca de la oxidación selectiva en láminas de acero, confirman que hay un rango de concentraciones Si/Mn en el acero en la que, si la presión parcial de oxígeno en la atmósfera es lo suficientemente baja, la presencia simultánea de Mn y Si en la composición del acero darían lugar a la formación de óxidos mixtos Mn-Si<sup>[26-29]</sup>.



Esta posible transformación de los óxidos se confirma con el desplazamiento detectado en las bandas de energía correspondientes a los cationes de Mn y Si al aumentar la temperatura. Además, el hecho de que se mantenga un contenido de oxígeno similar en el rango entre 800 y 1000 °C podría indicar que a estas temperaturas, el oxígeno no se elimina realmente de la pieza, sino que se recombina para formar óxidos complejos de Mn y Si.

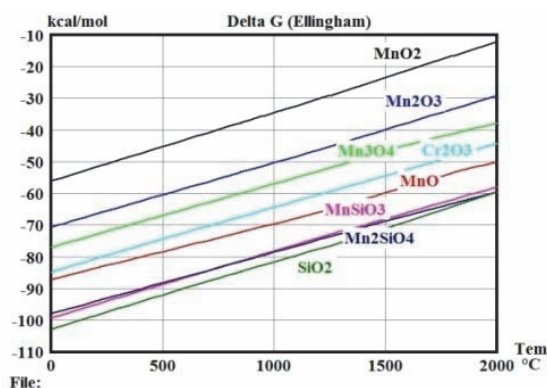


Fig. 6-23. Diagrama de Ellingham-Richardson en el que se indica la estabilidad de diferentes óxidos de Mn y Si a distintas temperaturas para una presión de 1atm.

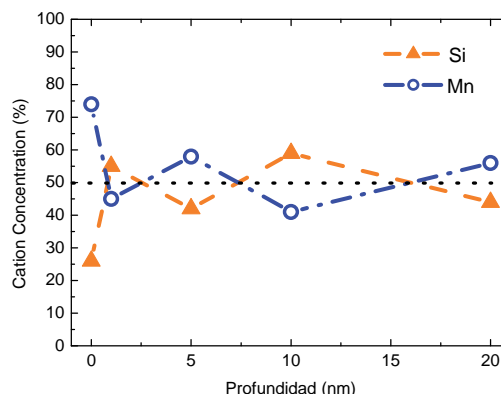


Fig. 6-24. Concentración relativa de cationes Mn y Si en la superficie de la muestra tratada térmicamente a 1000 °C.

La Fig. 6-25 muestra imágenes de la superficie de fractura de las muestras tratadas térmicamente en vacío a 1000 °C. La imagen de la izquierda se trata de una partícula de aleación maestra con signos de incipiente formación de fase líquida en su superficie. A 1000 °C comienzan a encontrarse partículas de aleación maestra fracturadas, lo que indica que se están desarrollando uniones relativamente fuertes entre las partículas de polvo base y las de aleación.

La imagen de la derecha de la Fig. 6-25 muestra la superficie de un poro cercano a la partícula de aleación maestra, en la que se detectan residuos depositados. El análisis con sonda EDX sobre estos residuos revela un alto contenido en S y Mn. Esto sugiere que el enriquecimiento en Mn y S detectado en las muestras tratadas a 1000 °C podría deberse a la aparición de este tipo de residuos.

Además del grafito natural utilizado en las mezclas, otra posible fuente de azufre es el polvo base de hierro utilizado. Es posible que el Mn que se evapora de la superficie de la aleación maestra a estas temperaturas pueda reaccionar con el azufre presente en las superficies de las partículas de hierro y formar este tipo de compuestos.

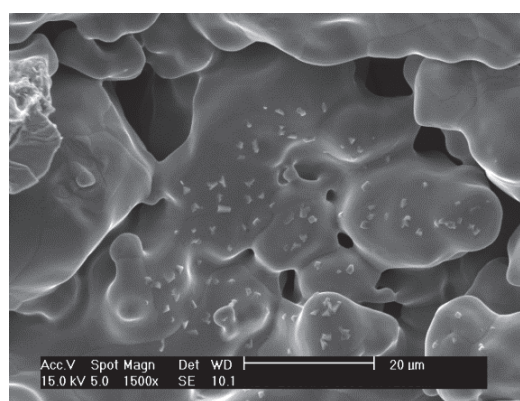
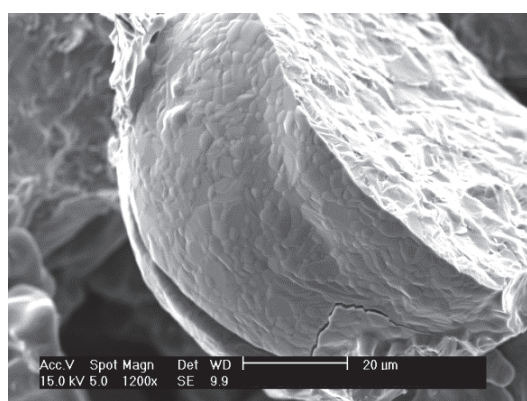


Fig. 6-25. Imagen de la superficie de fractura de las muestras tratadas térmicamente en vacío a 1000°C.

## 6.4 Óxidos presentes en los Aceros Sinterizados.

Tras la sinterización, y a pesar de que hayan tenido lugar los procesos de reducción que se han descrito en apartados anteriores, el acero sinterizado mantiene un cierto grado de oxidación. Resulta interesante conocer la morfología y la distribución de los óxidos presentes en el acero tras la sinterización, de cara a evaluar su posible efecto sobre las propiedades finales del material.

Para ello, se han estudiado las superficies de fractura de diversos aceros sinterizados. Los estudios se han centrado en dos aspectos:

- Conocer el **efecto de la atmósfera** cuando la sinterización se lleva a cabo a temperaturas suficientemente altas como para promover una reducción significativa de los óxidos.
- Conocer el efecto de la **temperatura de sinterización** cuando se utilizan condiciones estándar y una atmósfera ligeramente reductora.

Las distintas superficies de fractura se han analizado con la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), que permite conocer la composición de la superficie y el estado de oxidación de los elementos presentes. Las probetas se fracturaron y se transportaron en condiciones de ultra alto vacío hasta la cámara de XPS de manera que la superficie de fractura no fue expuesta a la atmósfera durante el proceso.

La morfología de los óxidos, y las características de las superficies de fractura se han analizado a través de las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, mediante un analizador EDX (*Energy Dispersive Analysis of X-Ray*) acoplado al microscopio electrónico se ha obtenido información semicuantitativa de la composición de la muestra en determinados puntos de la superficie.

### I Efecto de la Atmósfera de sinterización.

Para analizar el efecto de la atmósfera se ha estudiado la superficie de fractura de aceros sinterizados en el dilatómetro a 1300 °C en atmósfera inerte (Ar) y reductora (H<sub>2</sub>). La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10 °C/min.

El mecanismo de fractura dominante detectado para ambas atmósferas es la fractura frágil en los alrededores de las partículas primitivas de aleación maestra. Se observan áreas de fractura intergranular combinadas con zonas de clivaje (Fig. 6-26).

La fractura intergranular ha ocurrido como consecuencia de la degradación de los bordes de grano de las partículas de hierro cercanas a la aleación maestra, debido a la presencia de inclusiones de óxidos. Se observan además áreas con micromecanismos de fractura frágil transgranular (clivaje), en las zonas de elevada concentración de elementos de aleación que presentan fases endurecidas por solución sólida.

En zonas alejadas de las partículas de aleación maestra se observan áreas con evidencia de micromecanismos de fractura dúctil (Fig. 6-27).

Como consecuencia de la fractura frágil en los alrededores de las partículas de aleación maestra, se reduce la sección resistente, por lo que las zonas que soportan el esfuerzo externo son ahora las partículas de polvo base. La concentración de tensiones limita la capacidad de deformación y, aunque el micromecanismo final de fractura es dúctil, el grado de deformación alcanzado no es alto.

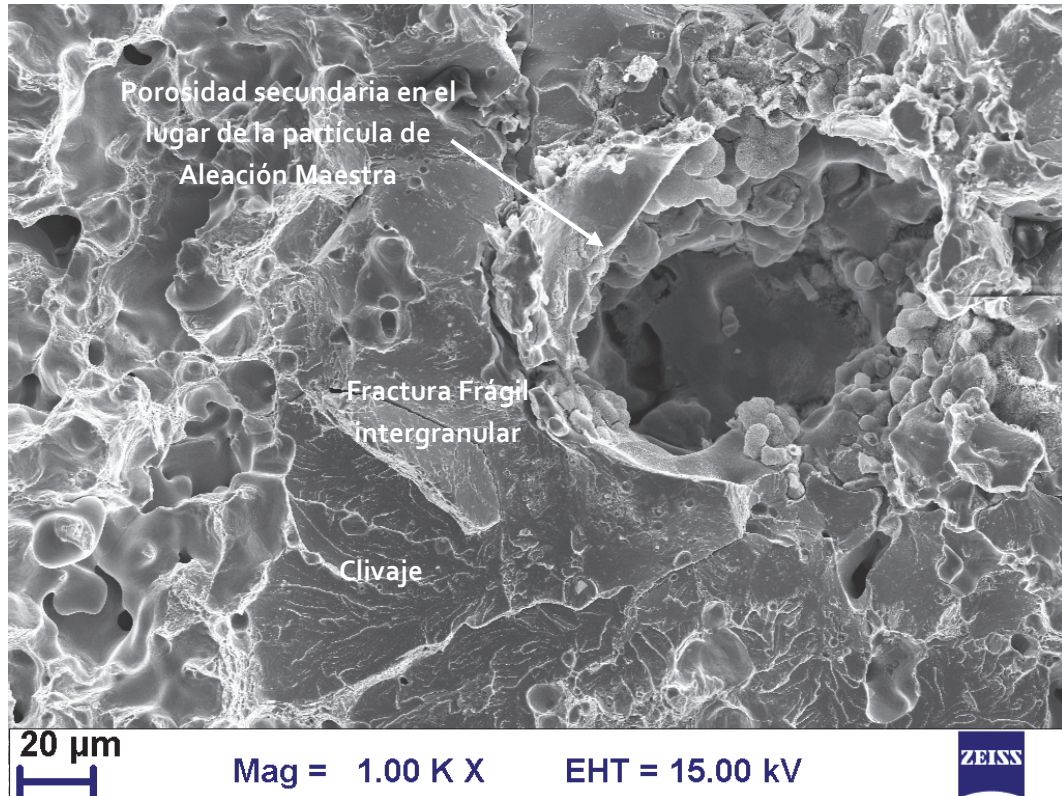


Fig. 6-26. Fractura frágil en los alrededores de las partículas primitivas de aleación maestra.

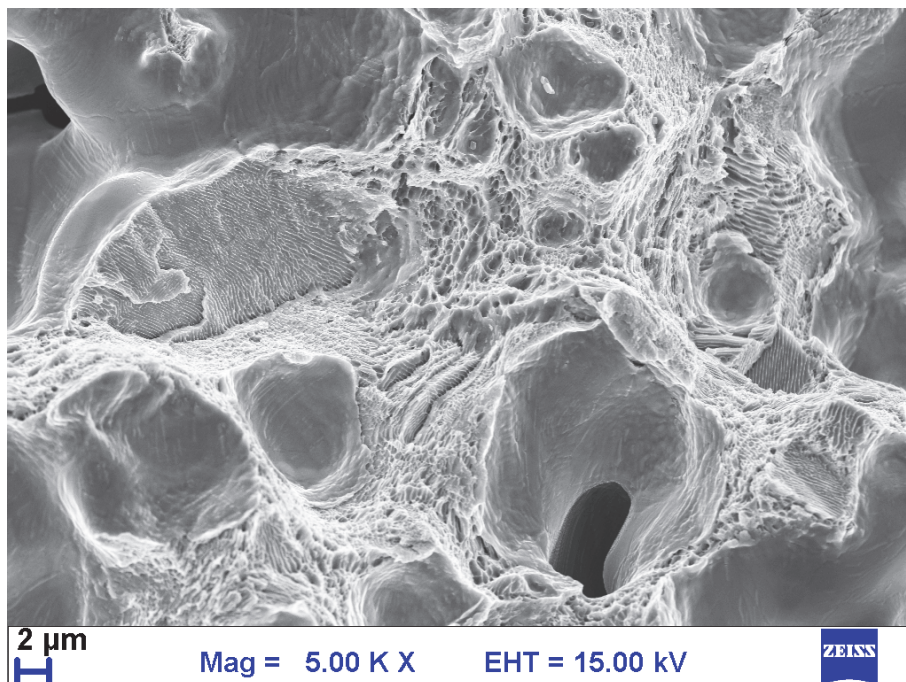


Fig. 6-27. Fractura dúctil en las zonas alejadas de las partículas de aleación maestra, con evidencias de micromecanismos de fractura dúctiles.



Tras la sinterización, queda una porosidad secundaria en el lugar en que se encontraban inicialmente las partículas de aleación maestra. En las imágenes de fractura, se observa que estos poros secundarios, se encuentran cubiertos de una capa de residuos (Fig. 6-28). El aspecto de esta capa de residuos es ligeramente distinto en cada una de las atmósferas estudiadas. En atmósfera de Ar se observa una capa continua que recubre la porosidad secundaria dejada por la aleación maestra. En atmósfera de  $H_2$  el óxido no cubre toda la superficie de la aleación maestra, y es posible observar algunas zonas de fase líquida solidificada. En este último caso, los residuos presentan morfología de tipo esponja.

En la Fig. 6-28 se observan también algunas de las inclusiones de óxidos responsables de la degradación de los bordes de grano. El tamaño de estas inclusiones es en general mayor en el caso de la sinterización en Ar.

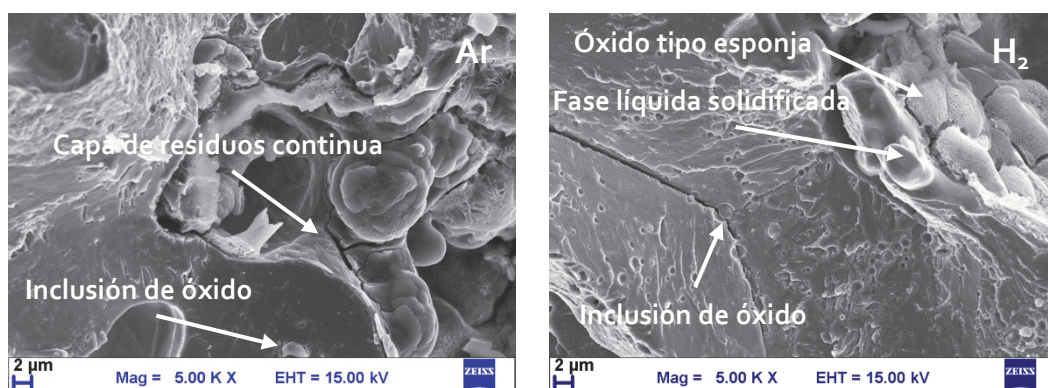


Fig. 6-28. Zonas en las que se encontraban inicialmente las partículas de aleación maestra y que, tras la sinterización, están cubiertas de una capa de residuos. Izq. Ar, Dcha.  $H_2$ .

En la superficie de los poros próximos a la partícula de aleación maestra, se observa una acumulación de residuos (Fig. 6-29) similar a la que se detecta en la sinterización de aceros que contienen adiciones de manganeso electrolítico, ó ferromanganeso<sup>[30]</sup>. Este tipo de residuos aparece como consecuencia de la oxidación del Mn evaporado y la posterior condensación en las superficies de los poros cercanos al portador de Mn.

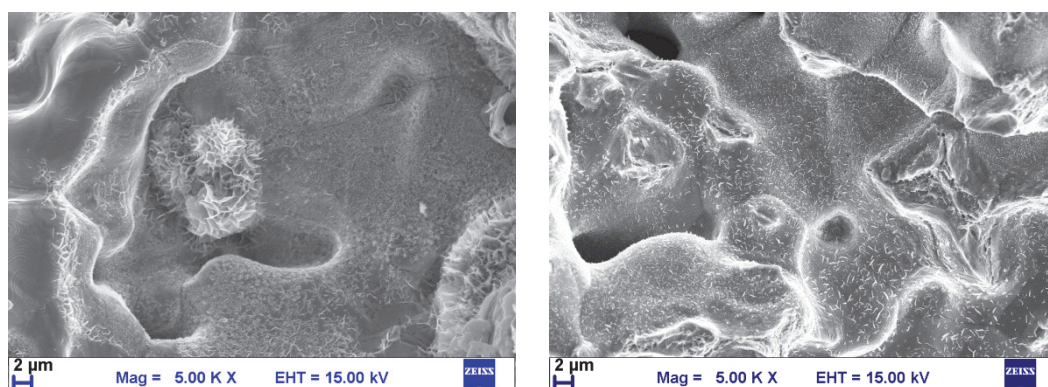


Fig. 6-29. Superficie de los poros cercanos a la partícula de aleación maestra. Izq.: Ar, Dcha.:  $H_2$ .

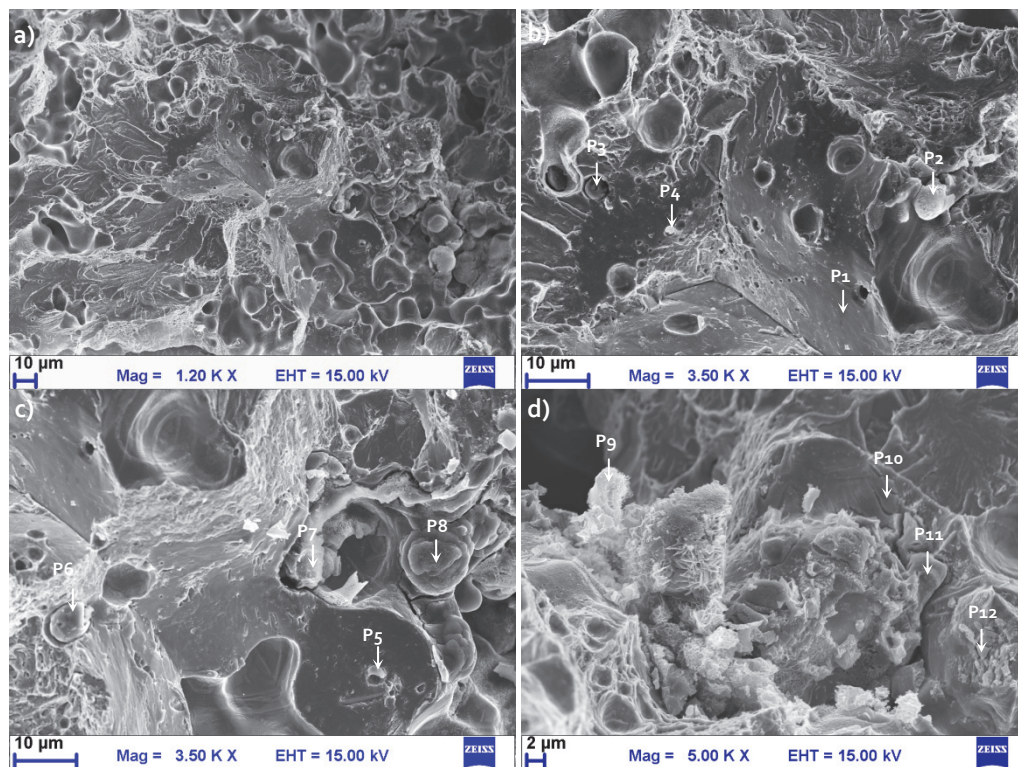
En las imágenes de la Fig. 6-29 se observa que al sinterizar en  $H_2$  la concentración de este tipo de óxidos es menor que en el caso de la sinterización en Ar. Esto tiene que ver con los fenómenos de transferencia de oxígeno descritos anteriormente. Cuando se sinteriza en Ar, la reducción de los óxidos superficiales de las partículas de hierro base ocurre a temperaturas en torno a los 700 °C, cuando empieza a tener lugar la evaporación de Mn. El CO que resulta de la reacción de reducción del hierro puede reaccionar con el vapor de Mn, que se oxida y se condensa en la superficie de los poros. Sin embargo, al sinterizar en hidrógeno, gran parte de los óxidos presentes en la superficie del polvo base de hierro se reduce a temperaturas más bajas (alrededor de 400 °C), cuando aún no está teniendo lugar la evaporación del Mn. Por este motivo, la transferencia de oxígeno en atmósfera reductora es considerablemente menor.

Las figuras Fig. 6-30 y Fig. 6-31 presentan una colección de imágenes de las superficies de fractura en las muestras sinterizadas en Ar e  $H_2$  respectivamente. En ambos casos, los análisis realizados en las superficies de los bordes de grano de hierro (visibles en las zonas de fractura intergranular) muestran un contenido muy bajo de oxígeno y relativamente alto de Mn y Si (P1 en Fig. 6-30 y P1 y P12 en Fig. 6-31). Esto indica que los elementos se han introducido de manera efectiva en la partícula de hierro.

Los óxidos presentes en las superficies de los bordes de grano se encuentran en forma de inclusiones, y presentan un tamaño considerablemente superior en el caso de la sinterización en Ar. P3, P4, P5 y P6 en la Fig. 6-30 muestran análisis realizados en algunas de estas inclusiones de óxidos en la muestra sinterizada en Ar.

Las inclusiones presentan un contenido muy elevado en Mn y Si, lo que hace pensar que podría tratarse de un óxido mixto Mn-Si. En ocasiones se encuentran parcialmente cubiertas de una capa de contraste más oscuro, que muestra un alto contenido en Mn y S.

Superficie de fractura de los aceros sinterizados en Ar a 1300 °C

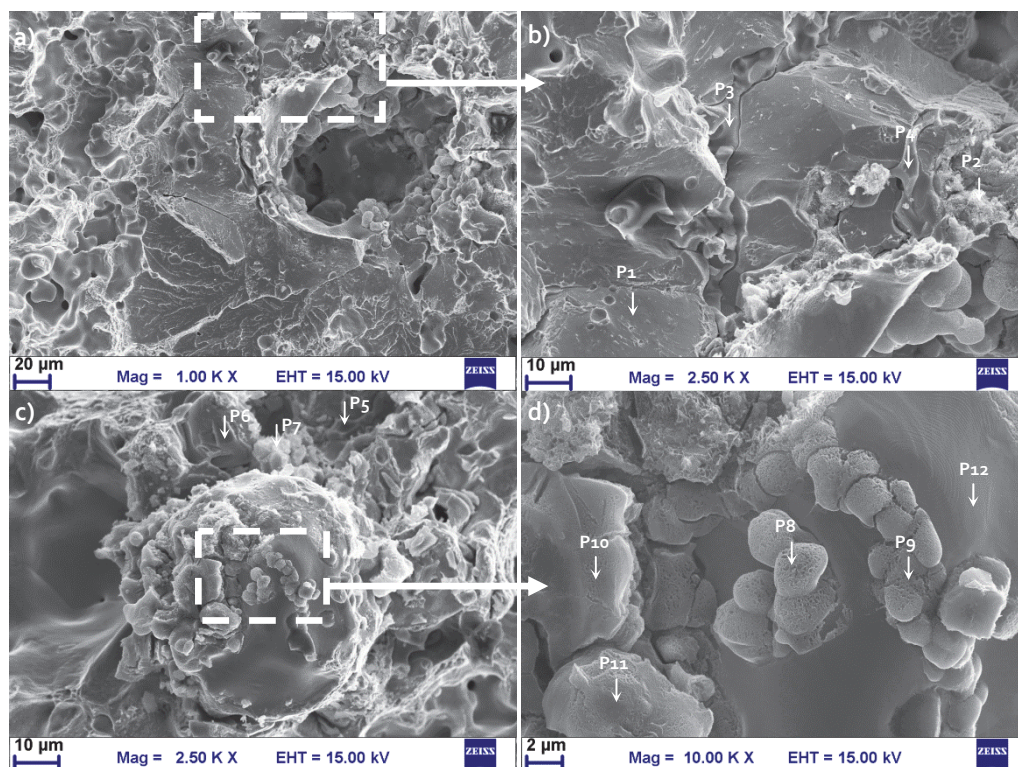


Composicion (% at.):

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	4.1	1.2	-	4.1	Bal.
P2	61.9	0.6	1.3	14.3	Bal.
P3	35.7	10.3	3.4	45.9	Bal.
P4	57.0	15.9	5.5	7.3	Bal.
P5	61.7	13.5	1.9	16.7	Bal.
P6	51.9	12.6	4.8	26.6	Bal.
P7	23.3	0.4	1.5	43.9	Bal.
P8	64.0	0.5	2.0	5.2	Bal.
P9	58.2	0.6	4.0	1.5	Bal.
P10	17.6	-	1.0	3.0	Bal.
P11	50.1	-	0.7	40.5	Bal.
P12	53.2	1.2	1.8	3.8	Bal.

Fig. 6-30. Imágenes de la superficie de fractura de las probetas sinterizadas en Ar a 1300 °C. Velocidad de enfriamiento ~10 °C/min.



Superficie de fractura de los aceros sinterizados en  $H_2$  a 1300 °C


Composicion (% at.):

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	5.7	4.3	-	3.5	Bal.
P2	63.1	1.5	2.1	2.5	Bal.
P3	8.3	-	37.0	46.7	Bal.
P4	10.6	-	32.3	52.6	Bal.
P5	9.7	-	40.4	45.7	Bal.
P6	6.2	-	40.5	45.8	Bal.
P7	68.6	0.6	1.0	1.5	Bal.
P8	47.8	1.1	1.5	2.7	Bal.
P9	46.4	0.9	1.2	9.0	Bal.
P10	67.3	1.0	1.4	1.3	Bal.
P11	65.1	0.9	1.8	1.3	Bal.
P12	0.0	3.2	-	2.1	Bal.

 Fig. 6-31. Imágenes de la superficie de fractura de las probetas sinterizadas en  $H_2$  a 1300 °C. Velocidad de enfriamiento  $\sim 10$  °C/min.

Los residuos observados sobre las diferentes superficies de la muestra sinterizada en Ar (P2, P7, P8, P9, P10 y P12 en Fig. 6-30) muestran un contenido muy elevado de oxígeno, y cantidades variables de azufre. El contenido en Si en estos residuos es muy bajo, y el de Mn varía considerablemente de un punto a otro. Estos análisis indican que los residuos observados son mayoritariamente óxidos (en muchos casos de Fe ó Mn) con un cierto contenido en sulfuros.

En las muestras sinterizadas en H<sub>2</sub> se observa menos cantidad de residuos, y es posible detectar algunas zonas en las que se aprecia la presencia de una fase líquida que ha solidificado. Los análisis en estas superficies (P3, P4, P5 y P6 en Fig. 6-31), muestran que se trata de un compuesto de Mn y S, en el que no se detecta la presencia de Si.

Los residuos encontrados en las superficies de fractura de las muestras sinterizadas en H<sub>2</sub> muestran una morfología porosa de tipo esponja, y se encuentran en formaciones redondeadas en las superficies de las partículas de hierro (como en la Fig. 6-31 d), o como una corteza en la superficie del líquido solidificado (como en la imagen de la derecha de la Fig. 6-28).

La composición de estos residuos (P2, P7, P8, P9, P10 y P11 en Fig. 6-31) es parecida a la de los residuos encontrados en la muestra sinterizada en Ar, son muy ricos en oxígeno y Fe, y presentan pequeñas cantidades de S, Mn y Si.

En general, los estudios realizados sobre las superficies de fractura de las muestras sinterizadas a 1300 °C en diferentes atmósferas muestran que en presencia de una atmósfera inerte se favorece la formación de residuos mayoritariamente óxidos sobre las superficies cercanas a las partículas de aleación maestra. Se detecta también la presencia de azufre, que se encuentra principalmente en aquellas zonas en las que hay óxidos, lo que sugiere que puede haber alguna relación entre el contenido de oxígeno y el contenido de azufre final, como por ejemplo una transformación parcial óxidos ↔ sulfuros como la que indica la Fig. 6-38.

### I Efecto de la Temperatura de sinterización.

Para estudiar el efecto de la temperatura de sinterización, se analizó la superficie de fractura de probetas sinterizadas en las condiciones de sinterización estándar descritas en el Capítulo 3. La atmósfera de sinterización es N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-0.1CH<sub>4</sub>, y la velocidad de enfriamiento fue de ~0.75 °C/s (~45 °C/min). Se analizan las diferencias entre la sinterización a 1120 °C y a 1250 °C.

Se observa que el efecto de la temperatura es similar al de la atmósfera de sinterización. Al aumentar la temperatura se reduce la cantidad de residuos presentes en las superficies cercanas a las partículas de aleación maestra. Además, la morfología cambia de manera similar a la observada en los estudios con diferentes atmósferas. Los residuos pasan de formar una capa continua, a concentrarse formando óxidos porosos con morfología tipo esponja (Fig. 6-32). Esta morfología de tipo esponja parece estar favorecida por el uso de condiciones de sinterización más reductoras (altas temperaturas, y atmósferas de H<sub>2</sub>).



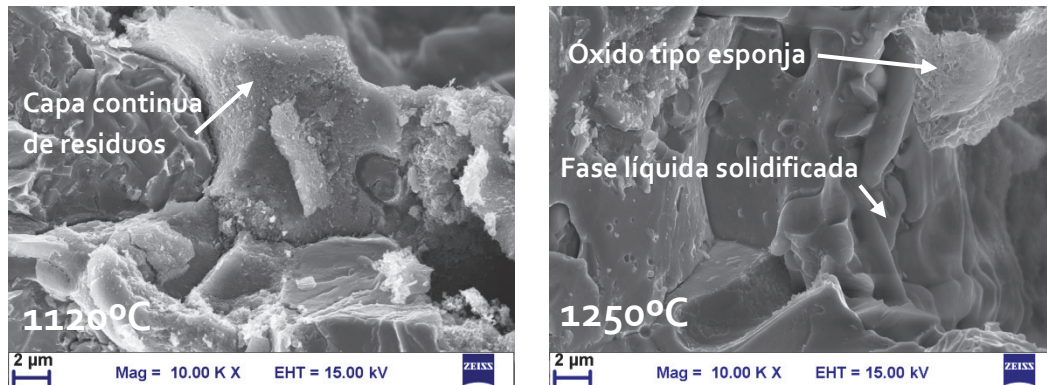


Fig. 6-32 Detalle de las zonas con aleación maestra solidificada en la superficie de fractura de las probetas sinterizadas en  $N_2-10H_2$  a 1120 °C (izq.) y a 1250 °C (dcha.).

Las figuras Fig. 6-33 y Fig. 6-34 muestran una colección de imágenes tomadas en las superficies de fractura de las muestras sinterizadas a 1120 °C y 1250 °C respectivamente.

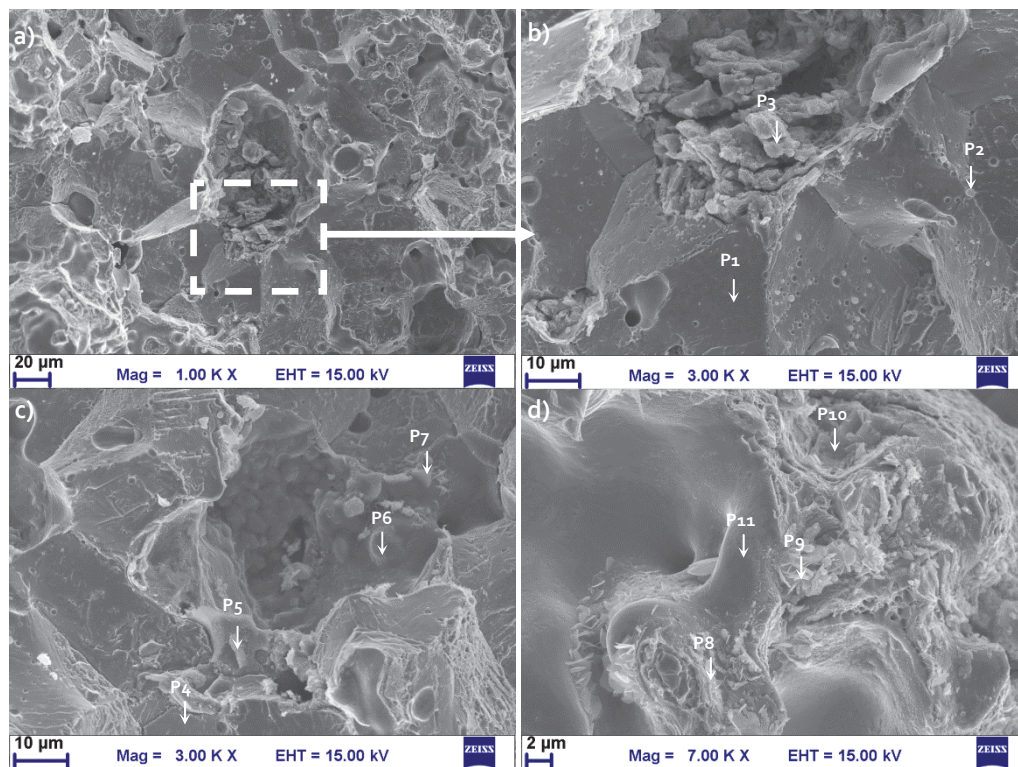
De nuevo se observa que el mecanismo dominante de fractura es la fractura intergranular en los alrededores de las partículas de aleación maestra, que ocurre como consecuencia de la degradación de los bordes de grano en el interior de las partículas de hierro, por la presencia de inclusiones de óxidos. Estas inclusiones de óxidos (P2 en Fig. 6-33 y P2, P5, P6 y P7 en Fig. 6-34) presentan un elevado contenido en Mn y Si, que además, en muchos casos se encuentran aproximadamente en un ratio 1/1. Esto significa que las inclusiones de óxidos son óxidos mixtos de Mn y Si, muy probablemente del tipo  $MnSiO_3$ .

Los análisis realizados en el borde de grano de las partículas de hierro, expuestos debido a los fenómenos de fractura intergranular, muestran un contenido de oxígeno muy bajo, y cantidades significativas de Mn y Si, lo que indica que estos elementos se han introducido de manera eficiente aleando las partículas de hierro.

La porosidad secundaria presenta residuos similares a los observados en los estudios con distintas atmósferas, y con una composición muy parecida (P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, y P10 en Fig. 6-33, y P1 en Fig. 6-34). Como se ha descrito anteriormente, la morfología de estos residuos cambia al aumentar la temperatura de sinterización, pero la composición química es muy parecida, presentan contenidos elevados en O y Fe, y pequeñas cantidades de Mn, S y Si.

Cuando se sinteriza a 1250 °C, los residuos no cubren completamente la superficie del líquido solidificado, y es posible analizar esta superficie en ciertas áreas (P3, P8, y P9 en Fig. 6-34). Estos análisis revelan un alto contenido en O, Mn y Si. Además, se observa que el ratio Mn/Si es cercano a 1/1. Esto sugiere que la superficie de la aleación maestra solidificada ha quedado cubierta de un óxido mixto de Mn-Si, probablemente de estequiometría  $MnSiO_3$ .

Superficie de fractura de los aceros sinterizados en  $N_2-10H_2$  a 1120 °C

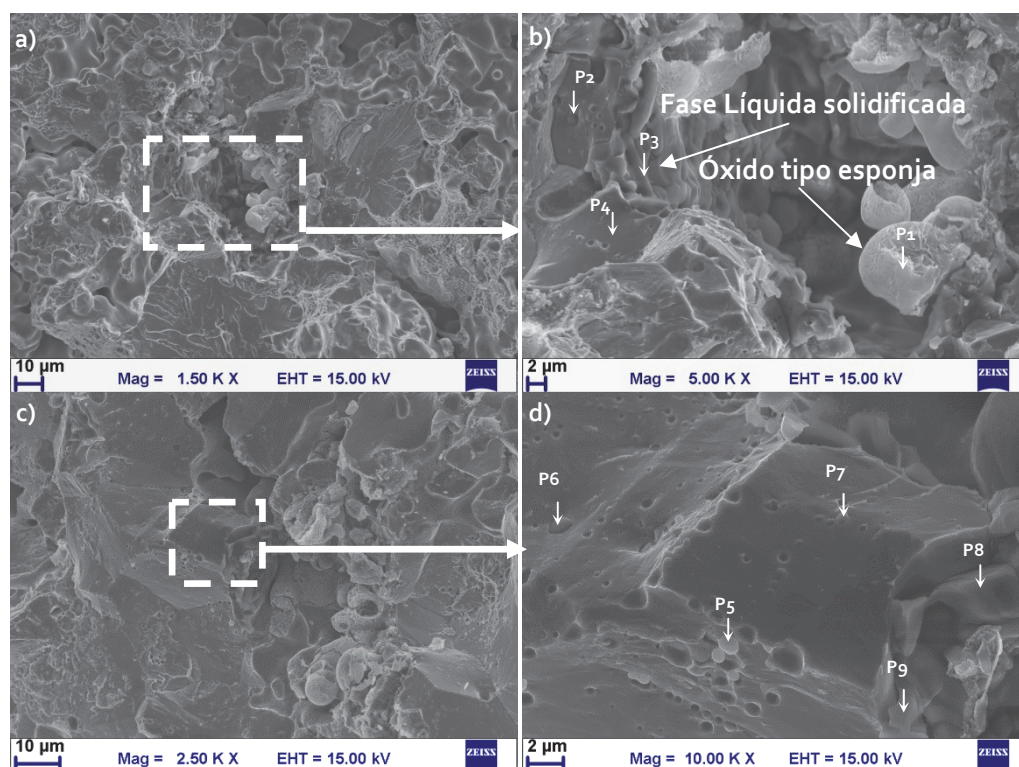


Composicion (% at.):

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	0.0	2.9	-	3.7	Bal.
P2	56.7	14.8	2.2	19.2	Bal.
P3	54.8	0.9	0.8	7.1	Bal.
P4	1.7	1.8	-	3.1	Bal.
P5	60.3	-	0.9	0.5	Bal.
P6	58.2	0.7	6.0	6.4	Bal.
P7	29.1	-	1.0	6.6	Bal.
P8	32.1	0.9	2.3	1.3	Bal.
P9	60.3	-	0.9	0.5	Bal.
P10	62.5	0.6	0.5	0.3	Bal.
P11	6.4	1.5	-	1.5	Bal.

Fig. 6-33. Imágenes de la superficie de fractura de las probetas sinterizadas en  $N_2-10H_2$  a 1120 °C. Velocidad de enfriamiento 0.75 °C/min.

Superficie de fractura de los aceros sinterizados en  $N_2-10H_2$  a  $1250^\circ C$



Composicion (% at.):

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	67.1	2.2	0.9	7.5	Bal.
P2	49.1	14.7	0.9	17.3	Bal.
P3	65.1	16.3	-	15.1	Bal.
P4	6.1	4.1	-	4.3	Bal.
P5	52.3	14.5	1.4	18.4	Bal.
P6	61.4	13.8	1.1	13.4	Bal.
P7	25.6	10.8	1.4	11.3	Bal.
P8	55.6	18.5	-	23.6	Bal.
P9	70.3	13.1	-	13.5	Bal.

Fig. 6-34. Imágenes de la superficie de fractura de las probetas sinterizadas en  $N_2-10H_2$  a  $1120^\circ C$ . Velocidad de enfriamiento  $\sim 0.75^\circ C/min$ .

## II Análisis mediante XPS de las Superficies de Fractura.

Una vez conocida la morfología de los óxidos presentes en las superficies de fractura, se van a analizar los cambios en la composición química de la superficie en función las distintas condiciones de sinterización. Los análisis de XPS permiten detectar las especies presentes en la superficie, y su estado de oxidación.

La Fig. 6-35 muestra el espectro de XPS de las superficies de fractura de las muestras estudiadas. En todas se detecta Fe, O, C, Mn, S y Si. En los aceros sinterizados en  $N_2-10H_2$ , se observan además trazas de N debido a la presencia de  $N_2$  en la atmósfera de sinterización. En los aceros sinterizados a mayor temperatura, 1300 °C (tanto en  $H_2$  como en Ar) se observa una pequeña cantidad de Ca que podría estar presente en forma de trazas en los polvos de partida, y haber difundido a la superficie al aumentar la temperatura.

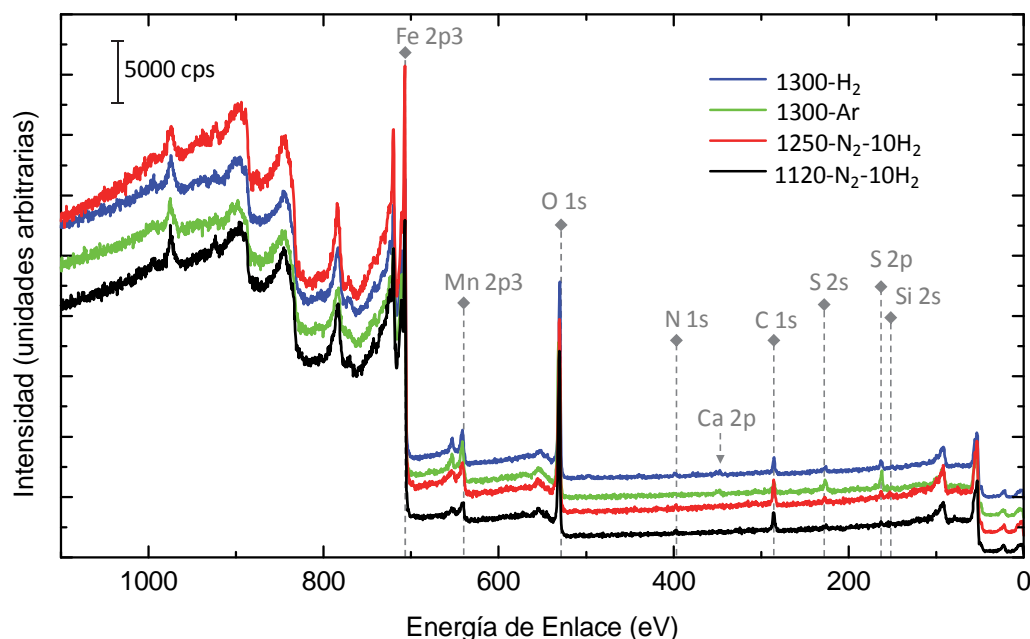


Fig. 6-35. Espectro de XPS de la superficie de fractura de las muestras estudiadas.

Las impurezas de las superficies de fractura observadas en el apartado anterior se encuentran en general en forma de óxidos ó de sulfuros. En la Fig. 6-36 se presenta el perfil en profundidad de la concentración de oxígeno y azufre en las diferentes superficies estudiadas.

La concentración de oxígeno en las superficies de fractura es muy alta (en torno al 40 % at.), y el perfil de la curva para cada uno de los dos grupos de aceros sinterizados presenta una tendencia muy similar.

Se observa que para una misma atmósfera de sinterización ( $N_2-10H_2$ ), el contenido en oxígeno disminuye al aumentar la temperatura de sinterización por la mayor activación de los procesos de reducción.

En los aceros sinterizados en el dilatómetro a 1300 °C, el contenido de oxígeno en la superficie es muy alto, pero disminuye considerablemente al eliminar una capa de 10 nm de la superficie. La probeta sinterizada en Ar, presenta un contenido superior de oxígeno que la sinterizada en  $H_2$ .



Como es de esperar, el aumento de la temperatura ó el uso de una atmósfera reductora favorecen la reducción de los óxidos. Estos resultados concuerdan con lo observado en las imágenes de las superficies de fractura en las que las probetas sinterizadas a bajas temperaturas (1120 °C) ó en atmósferas inertes (Ar) mostraban una mayor cantidad de residuos.

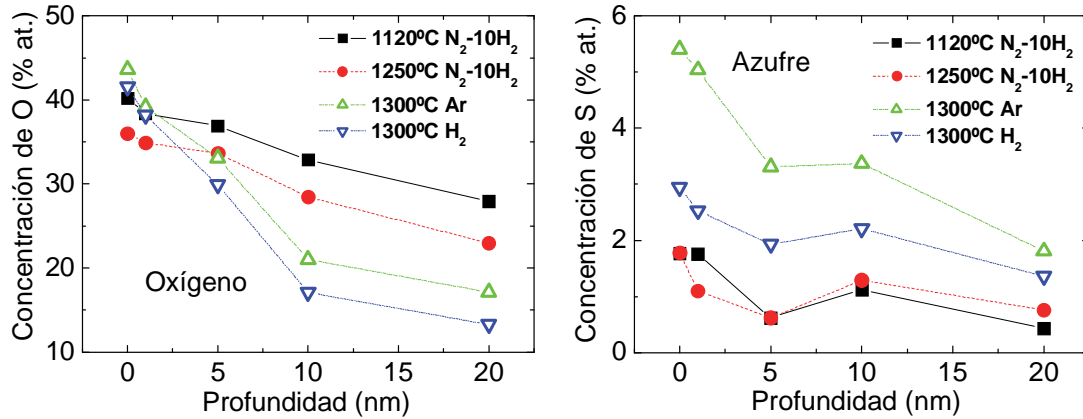


Fig. 6-36. Contenido de Oxígeno y de Azufre (en %at.) en las superficies de fractura.

La temperatura de sinterización no parece afectar significativamente al contenido de azufre en las muestras sinterizadas N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> a 1120 y 1250 °C, para las que los perfiles de concentración son prácticamente idénticos.

Los análisis de la superficie de fractura de las muestras sinterizadas en el dilatómetro a 1300 °C muestran un elevado contenido en azufre, especialmente alto en los aceros sinterizados en Ar.

La Fig. 6-37 muestra el espectro de XPS de alta resolución en el rango de energías en el que se detectan las bandas del S2p. Las señales de los espectros de la Fig. 6-37 indican que el azufre está presente mayoritariamente en forma de sulfuros S<sup>2-</sup>, y en menor proporción, en su forma atómica S<sup>0</sup>.

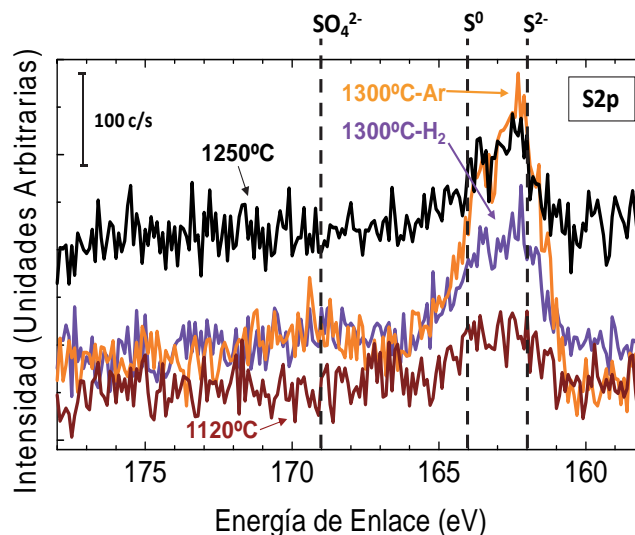


Fig. 6-37. Espectro de XPS en el rango de energías del S2p.

Aunque no se aprecian diferencias significativas en el contenido total de azufre al aumentar la temperatura de sinterización de 1120 a 1250 °C en los aceros sinterizados en  $N_2-10H_2$ , sí se produce un ligero aumento en la intensidad relativa de la señal de  $S^{2-}$ , lo que sugiere que, al aumentar la temperatura de sinterización el azufre tiende a aparecer combinado en forma de sulfuros.

En las probetas sinterizadas en el dilatómetro a 1300 °C se detectan elevadas intensidades en el pico  $S^{2-}$ , especialmente intenso en los aceros sinterizados en Ar. Además, en ambas se observa un pico de menor intensidad en el rango de energía del  $SO_4^{2-}$ , que indica la presencia de sulfatos en estas superficies.

La presencia de sulfatos  $SO_4^{2-}$ , se ha detectado en algún caso en aceros sinterizados que contienen Mn, y se asocia a la formación de  $MnSO_4$  por la transformación del MnS cuando este se expone a una atmósfera que contiene oxígeno <sup>[3]</sup>. En la Fig. 6-38 se muestra el diagrama de las fases predominantes en el sistema Mn-S-O en función de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno. Según este diagrama, el  $MnSO_4$  es estable, en general, a bajas temperaturas, lo que sugiere que la formación de este compuesto en las probetas sinterizadas en el dilatómetro a 1300 °C no se debe a la mayor temperatura de sinterización, sino a la menor velocidad de enfriamiento utilizada en el dilatómetro.

El mayor contenido de azufre en las probetas sinterizadas en Ar e  $H_2$  puede también ser consecuencia de la menor velocidad de enfriamiento, que podría facilitar la transformación de algunos óxidos en sulfuros, que es la especie predominante a bajas temperaturas.

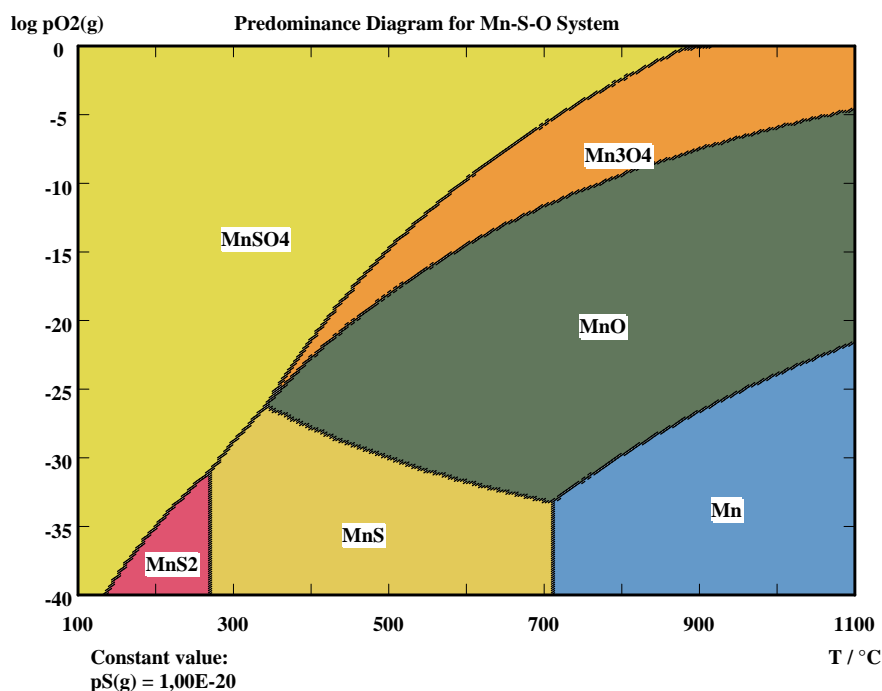


Fig. 6-38. Diagrama de especies predominantes para el sistema Mn-S-O <sup>[3]</sup>.

Puesto que la presencia de S se detecta principalmente en las zonas en que hay residuos óxidos, el mayor contenido en azufre en las probetas sinterizadas en Ar es consecuente con la mayor cantidad de residuos observada en estas superficies.

La Fig. 6-39 muestra las señales registradas en los rangos de energías correspondientes al Fe2p y al Mn2p en las superficies de fractura de los cuatro aceros estudiados. Mediante la deconvolución de las señales en los diferentes picos correspondientes a los posibles estados de oxidación y a los estados metálicos, puede calcularse el porcentaje de la señal que corresponde a los estados catiónicos. A partir de estos cálculos, se representa en la Fig. 6-40 la evolución con la profundidad del porcentaje de las señales de Fe y Mn que corresponde a los estados catiónicos.

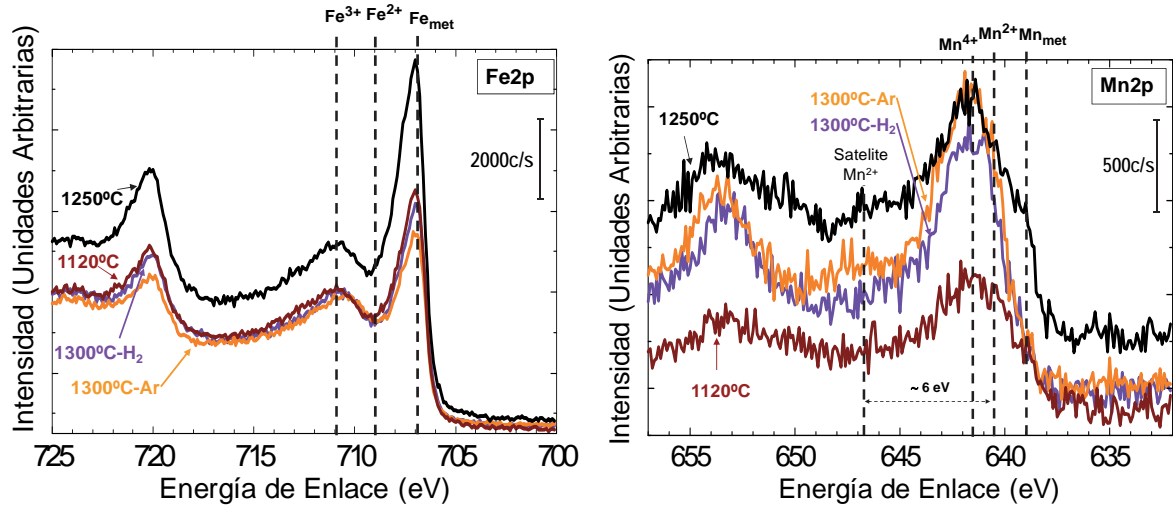


Fig. 6-39. Espectro de XPS en el rango de energías del Fe2p (izq.) y del Mn2p (dcha.).

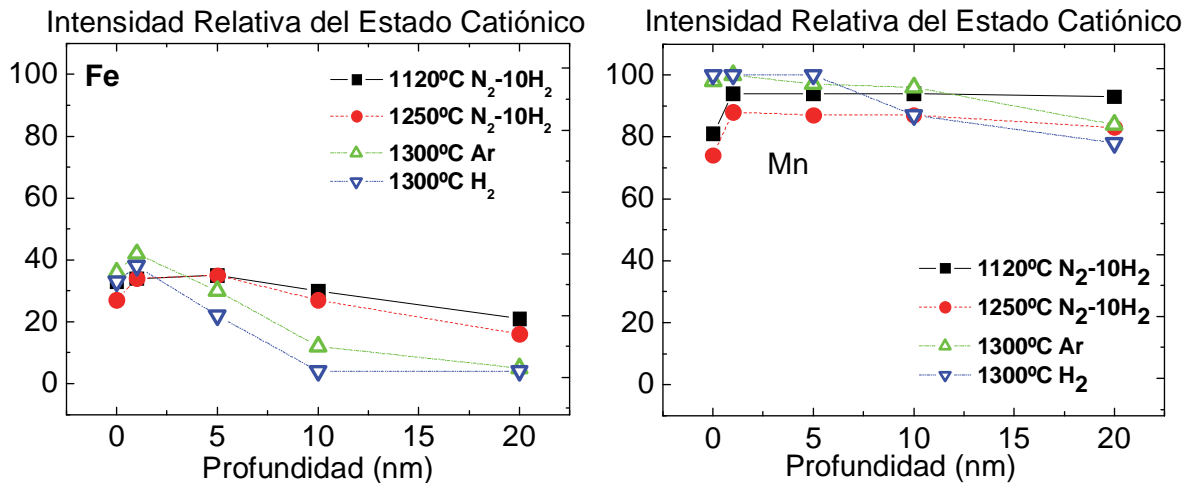


Fig. 6-40. Perfil en profundidad de la Intensidad relativa de los picos correspondientes al estado catiónico del Fe (izq.) y del Mn (dcha.).

En general, en la superficie de fractura de las muestras, entre un 30 y un 40 % de la señal de Fe registrada corresponde a los estados catiónicos, lo que indica que el Fe está formando parte de los óxidos presentes en las superficies de fractura. Además, según se aprecia en la señal del Fe2p de la Fig. 6-39, el estado de oxidación en el que se encuentra en todas las superficies es casi exclusivamente Fe<sup>3+</sup>. La cantidad de hierro en estado catiónico disminuye con la profundidad, y es más bajo en el caso de los aceros sinterizados a 1300 °C en el dilatómetro, en especial para los sinterizados en H<sub>2</sub>, debido al mayor grado de reducción.

Entre un 80 y un 100 % de la señal de Mn registrada en las superficies corresponde al estado catiónico. Además, al eliminar diferentes capas de la superficie mediante bombardeo con iones, la cantidad de cationes Mn no se elimina significativamente.

Resulta complicado separar las contribuciones de las señales del  $\text{Mn}^{2+}$  y el  $\text{Mn}^{4+}$ , debido a la cercanía entre ambas. Sin embargo, en el acero sinterizado en Ar, la presencia de un pico satélite aproximadamente 6 eV por encima de la energía del pico principal de  $\text{Mn}^{2+}$  permite afirmar que la contribución del  $\text{Mn}^{2+}$  es mayor que en el caso de la sinterización en  $\text{H}_2$ , lo cual coincide con la mayor cantidad de azufre en estado  $\text{S}^{2-}$  detectada en estas muestras. Ambos resultados apuntan a una mayor cantidad de sulfuros de manganeso del tipo MnS en las muestras sinterizadas en Ar.

## 6.5 Conclusiones Parciales.

- Las aleaciones maestras estudiadas, presentan por lo general un proceso de reducción que tiene lugar en tres etapas. La reducción más significativa tiene lugar a elevadas temperaturas (1100-1400 °C), debido a la presencia mayoritaria de óxidos de elevada estabilidad térmica.
- Cuando la aleación maestra se mezcla con un polvo base de hierro, el CO generado como consecuencia de la reducción de los óxidos de hierro a temperaturas en torno a los 700 °C actúa como agente oxidante de los elementos de elevada afinidad por el oxígeno, dando lugar a una transferencia de oxígeno desde la superficie del polvo de hierro a la de la aleación maestra. En presencia de hidrógeno, este fenómeno de oxidación de lugar a un pico de  $\text{CH}_4$ .
- Es de esperar que la reducción global de los óxidos sea considerablemente más efectiva en atmósfera de hidrógeno. En este tipo de atmósfera, gran parte de la reducción de óxidos de hierro se produce a temperaturas en torno a los 400 °C, evitando, solo en parte, la oxidación de los elementos de aleación maestra en presencia del CO.
- En la sinterización de aceros con adiciones de las aleaciones maestras diseñadas, conviene optimizar las condiciones a las que se realiza el proceso de delubricación, ya que los óxidos de elevada estabilidad formados durante esta etapa, serán difíciles de reducir, incluso a elevadas temperaturas. Una delubricación a 450 °C en  $\text{N}_2$ , aseguraría una eliminación eficiente del lubricante, reduciendo en la medida de lo posible la oxidación del compacto.
- La combinación de la técnica de XPS con las imágenes obtenidas por SEM de las partículas de aleación maestra, permite definir las características químicas y morfológicas de la superficie del polvo de aleación. En base a los estudios realizados, puede afirmarse que la superficie del polvo de aleación maestra consiste en una fina capa de óxido de menos de 1 nm de grosor, en la que se encuentran localmente concentradas aglomeraciones de partículas de óxidos estables de Mn y Si de aproximadamente 7 nm de espesor.
- En condiciones de alto vacío ( $10^{-6}$  mbar), es posible reducir los óxidos presentes en mezclas de polvo base y aleación maestra, sin que se produzca una transferencia de oxígeno del polvo base a la aleación maestra. Por el contrario, en estas condiciones, durante el calentamiento se observa un proceso de reducción de los óxidos de Mn y Si de elevada estabilidad.



- El mecanismo de fractura predominante en los aceros modificados es la descohesión intergranular en el interior de las partículas de hierro adyacentes a las partículas de aleación maestra. La causa podría ser la degradación de los bordes de grano como consecuencia de la aparición de partículas de óxidos de elevada estabilidad.
- Una mejora de las condiciones de sinterización dada por un aumento de la temperatura ó por el uso de atmósferas reductoras disminuye la cantidad de residuos óxidos que se encuentran en las superficies de fractura, y hace que se modifique su morfología.
- Las superficies de fractura de los aceros sinterizados muestran un cierto contenido de azufre. La fuente de este azufre puede ser el grafito natural añadido a las mezclas, ó probablemente el polvo base de hierro utilizado. El contenido de azufre es más alto cuando las condiciones son menos favorables para la reducción de óxidos, y cuando las velocidades de enfriamiento son bajas. Esto, unido a que el azufre se encuentra en general localizado en las zonas en que se observan los óxidos, apunta a que pudiera estar teniendo lugar una transformación parcial de óxidos en sulfuros durante la etapa de enfriamiento.

## Bibliografía

1. Moulder, J., W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. P.-E. Corporation. 1992.
2. Dicastro, V. and G. Polzonetti, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1989. **48**(1-2): 117-123.
3. Hryha, E., C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger, and E. Dudrova, *Applied Surface Science*, 2010. **256**(12): 3946-3961.
4. Chasoglou, D., E. Hryha, and L. Nyborg. in *Proceedings EuroPM2009. Metodology for evaluating the oxide distribution in water atomized steel powder*. 2009. Copenhagen: EPMA.
5. Chasoglou, D., E. Hryha, and L. Nyborg, *Powder Metallurgy Progress*, 2009. **9**(3): 141-155.
6. Hryha, E., L. Nyborg, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2009. Surface Analysis of Prealloys with Manganese Steel Powder*. 2009. Copenhagen: EPMA.
7. Hryha, E., L. Nyborg, C. Gierl, H. Danninger, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2010. Surface Analysis of Prealloyed Steel Powders: Qualitative and Quantitative Aspects*. 2010. Florence: EPMA.
8. Karlsson, H., Thesis: *Role of Surface Oxides in Sintering of chromium-alloyed steel powder*, in *Department of Materials and Manufacturing Technology*, 2005, Chalmers University of Technology: Göteborg (Sweden).
9. Karlsson, H., L. Nyborg, and S. Berg, *Powder Metallurgy*, 2005. **48**(1): 51-58.
10. Karlsson, H., L. Nyborg, S. Berg, and Y. Yu. in *2001 European Congress & Exhibition on Powder Metallurgy (EuroPM 2001). Surface product formation on chromium alloyed steel powder particles*. 2001. Nice, France.
11. Karlsson, H., L. Nyborg, and O. Bergman. in *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2004). Surface interactions during sintering of water-atomised pre-alloyed steel powder*. 2004.
12. Olefjord, I. and L. Nyborg, *Powder Metallurgy*, 1985. **28**(4): 237-243.
13. Danninger, H. and C. Gierl, *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **67**(1-3): 49-55.
14. Danninger, H., M. Jalilizadeh, C. Gierl, and S. Bengtsson, *Materials Science Forum*, 2011. **672**: 4.
15. Kremel, S., H. Danninger, and Y. Yu, *Powder Metall. Prog.*, 2002. **2**: 211-221.
16. Danninger, H. and C. Gierl, *Science of Sintering*, 2008. **40**(1): 33-46.

17. Danninger, H., C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler, and Y. Yu, Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(3): 125-140.
18. Gierl, C., M. Jaliliziyaean, H. Danninger, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2009. Dilatometry of PM Carbon Steels in Different Atmospheres - Deoxidation Effects*. 2009. Copenhagen: EPMA.
19. Momeni, M., C. Gierl, and H. Danninger, Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(1-2): 209-216.
20. Japka, J.E., Journal of Metals, 1988. **40**(8): 18-21.
21. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. Cambridge International Science Publishing. 1995, p. 30.
22. Japka, J.E., Journal of Metals, 1988. **40**(8): 18-21.
23. Danninger, H., C. Gierl, G. Leitner, and K. Jaenicke-Roessler, P/M Science & Technology Briefs, 2004. **6**(3): 10-14.
24. HSC Chemistry 4.1, 4.1. 1974-1999
25. HSC Chemistry 7.0, 7.0
26. Cvijovic, I., I. Parezanovic, and M. Spiegel, Corrosion Science, 2006. **48**(4): 980-993.
27. Ollivier-Leduc, A., M.L. Giorgi, D. Balloy, and J.B. Guillot, Corrosion Science, 2010. **52**(7): 2498-2504.
28. Suzuki, Y., T. Yamashita, Y. Sugimoto, S. Fujita, and S. Yamaguchi, Isij International, 2009. **49**(4): 564-573.
29. Swaminathan, S. and M. Spiegel, Applied Surface Science, 2007. **253**(10): 4607-4619.
30. Hryha, E., E. Dudrova, and L. Nyborg, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010. **41A**(11): 2880-2897.

---

## Propiedades de los Aceros Modificados

---

<b>7.1 Aspectos Microestructurales. ....</b>	<b>148</b>
<b>7.2 Propiedades Físicas. ....</b>	<b>153</b>
<b>7.3 Propiedades Mecánicas ....</b>	<b>156</b>
<b>7.4 Comparativa con Aceros Comerciales. ....</b>	<b>160</b>
<b>7.5 Conclusiones Parciales.....</b>	<b>162</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>162</b>

---



En este capítulo se estudian las propiedades de los aceros modificados con adiciones de las aleaciones maestras diseñadas. El componente mayoritario de los aceros es un polvo de hierro atomizado en agua (calidad ASC100.29 de Höganäs AB), y a este se añade una pequeña cantidad de aleación maestra (4 %) que contiene todos los elementos de aleación necesarios excepto el carbono, que se añade en forma de grafito a la mezcla.

Con el fin de garantizar una distribución homogénea de los componentes de la mezcla, las partículas de aleación maestra así como el lubricante y el grafito se encuentran adheridos a la superficie del polvo base por un proceso de unión orgánica. En función del tamaño de partícula de la aleación maestra utilizada, los aceros que se analizan en este capítulo se clasifican en dos grupos tal y como muestra la Tabla 7-1.

	Tamaño de Partícula	Aleación Maestra	Acero		
			Nombre	Composición Final (%)	%EA
Grupo A	$d_{90} \sim 10 \mu\text{m}$	AM <sub>1</sub>	UO-AM <sub>1</sub>	Fe-1.6Mn-0.7Si-0.60C	2,3
		AM <sub>3</sub>	UO-AM <sub>3</sub>	Fe-1.5Mn-0.4Si-0.65C	1,9
		AM <sub>5</sub>	UO-AM <sub>5</sub>	Fe-1.6Mn-0.6Si-0.4Ni-0.64C	2,6
Grupo B	$d_{50} \sim 17 \mu\text{m}$	AM <sub>2</sub>	UO-AM <sub>2</sub>	Fe-1.6Mn-0.6Si-0.64C	2,2
		AM <sub>4</sub>	UO-AM <sub>4</sub>	Fe-1.6Mn-0.4Si-0.6Cr-0.62C	2,6
	$d_{90} \sim 43 \mu\text{m}$	AM <sub>6</sub>	UO-AM <sub>6</sub>	Fe-1.6Mn-0.6Si-0.4Ni-0.2Cr-0.64C	2,8

Tabla 7-1 Clasificación de los grupos de aceros estudiados. %EA representa el porcentaje total de elementos de aleación en la composición final del acero.

## 7.1 Aspectos Microestructurales.

Las microestructuras desarrolladas durante la sinterización son consecuencia de la interacción entre los distintos componentes de la mezcla de polvos a las distintas temperaturas de sinterización y siguiendo un enfriamiento de  $0.75\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ .

Durante el calentamiento, el carbono es el primero en difundir y distribuirse homogéneamente en la mezcla. Una vez alcanzada la temperatura de *solidus* de la aleación maestra, comienza a formarse progresivamente la fase líquida al aumentar la temperatura. Este líquido disuelve la superficie de las partículas de hierro adyacentes, hasta que su composición se satura en hierro. Debido a los procesos de disolución la capacidad del líquido para infiltrarse en la red de poros del hierro disminuye, y los elementos de aleación se concentran en los alrededores de las zonas en que se encontraban las partículas de aleación maestra. La fase líquida formada tiene un carácter transitorio ya que cuando el líquido se satura en hierro comienza la solidificación. Una vez consumida la fase líquida, la difusión de los elementos de aleación tiene lugar exclusivamente en estado sólido.

La Fig. 7-1 muestra las microestructuras de los aceros del Grupo A, de menor tamaño de partícula. En las micrografías de los aceros sinterizados a baja temperatura se observan áreas con un contenido muy elevado en elementos de aleación que corresponden con las zonas en que se encontraban originalmente las partículas de aleación maestra. Estas zonas altamente aleadas presentan microestructuras bainíticas ó martensíticas. En el interior de las partículas de polvo base se observan, en función de la distancia de difusión de los elementos de aleación, áreas de perlita fina, perlita gruesa, y en algunos casos granos de ferrita en el núcleo de las partículas de hierro base, donde el contenido de elementos de aleación es menor.

Al aumentar la temperatura de sinterización se observa una mayor homogeneización en las microestructuras como consecuencia de la activación de los procesos de difusión. Se encuentran menos áreas aisladas de bainita y martensita en las cuales la concentración de elementos de aleación ha sido lo suficientemente alta para que se desarrollen microestructuras de no equilibrio con la velocidad de enfriamiento utilizada.

Los aceros del Grupo A sinterizados a alta temperatura se caracterizan por presentar una porosidad pequeña y redondeada, y por la ausencia de partículas sin disolver. A pesar de que el tamaño de las partículas de aleación en los aceros del Grupo A es inferior a las  $10\text{ }\mu\text{m}$ , se observan algunos poros secundarios de gran tamaño, debido a la aglomeración de las finas partículas de aleación maestra, y a la capacidad del líquido para disolver en parte la superficie de las partículas de hierro.



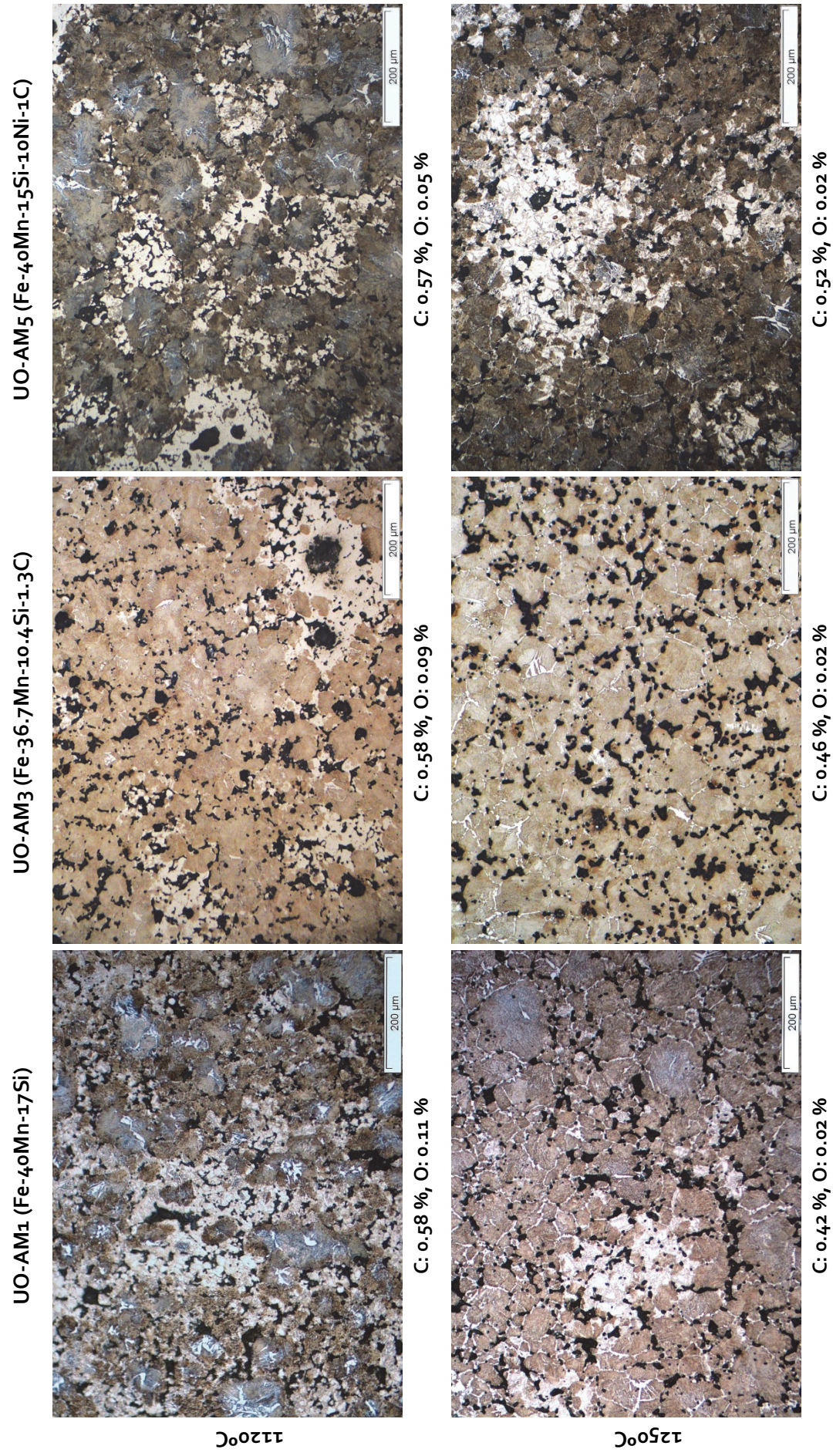


Fig. 7-1. Microestructura de los aceros modificados UO-MA<sub>1</sub>, UO-MA<sub>3</sub>, UO-MA<sub>5</sub> sinterizados en N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> durante 1 hora a 1120 °C ó 1250 °C. V<sub>enfriamiento</sub> ≈ 0.75 C/s.

Los aceros del Grupo B contienen polvo de aleación maestra de mayor tamaño de partícula. Como consecuencia, se observa más porosidad secundaria de mayor tamaño y una mayor cantidad de partículas sin disolver (Fig. 7-2). En estos aceros el aumento de la temperatura de sinterización no da lugar a un grado tan alto de homogeneización de la microestructura como el observado en los aceros del Grupo A. Sin embargo, a mayores temperaturas se favorece la fusión completa de las partículas de aleación maestra.

Al igual que en el caso anterior, al sinterizar los aceros del Grupo B, el interior de las partículas primitivas de polvo base presenta una microestructura fundamentalmente perlítica muy fina. En las áreas en que los aleantes están localmente concentrados se observa, en función de los elementos de aleación presentes: bainita, martensita, y algunas zonas de austenita retenida en los aceros UO-AM6 que contienen Ni.

Incluso al aumentar la temperatura de sinterización en los aceros del Grupo B se observan amplias áreas que presentan microestructuras bainíticas y martensíticas, debido a la mayor concentración local de elementos de aleación consecuencia del mayor tamaño de partícula de la aleación maestra. Como en el caso anterior, el aumento de la temperatura de sinterización proporciona una porosidad más pequeña y redondeada.



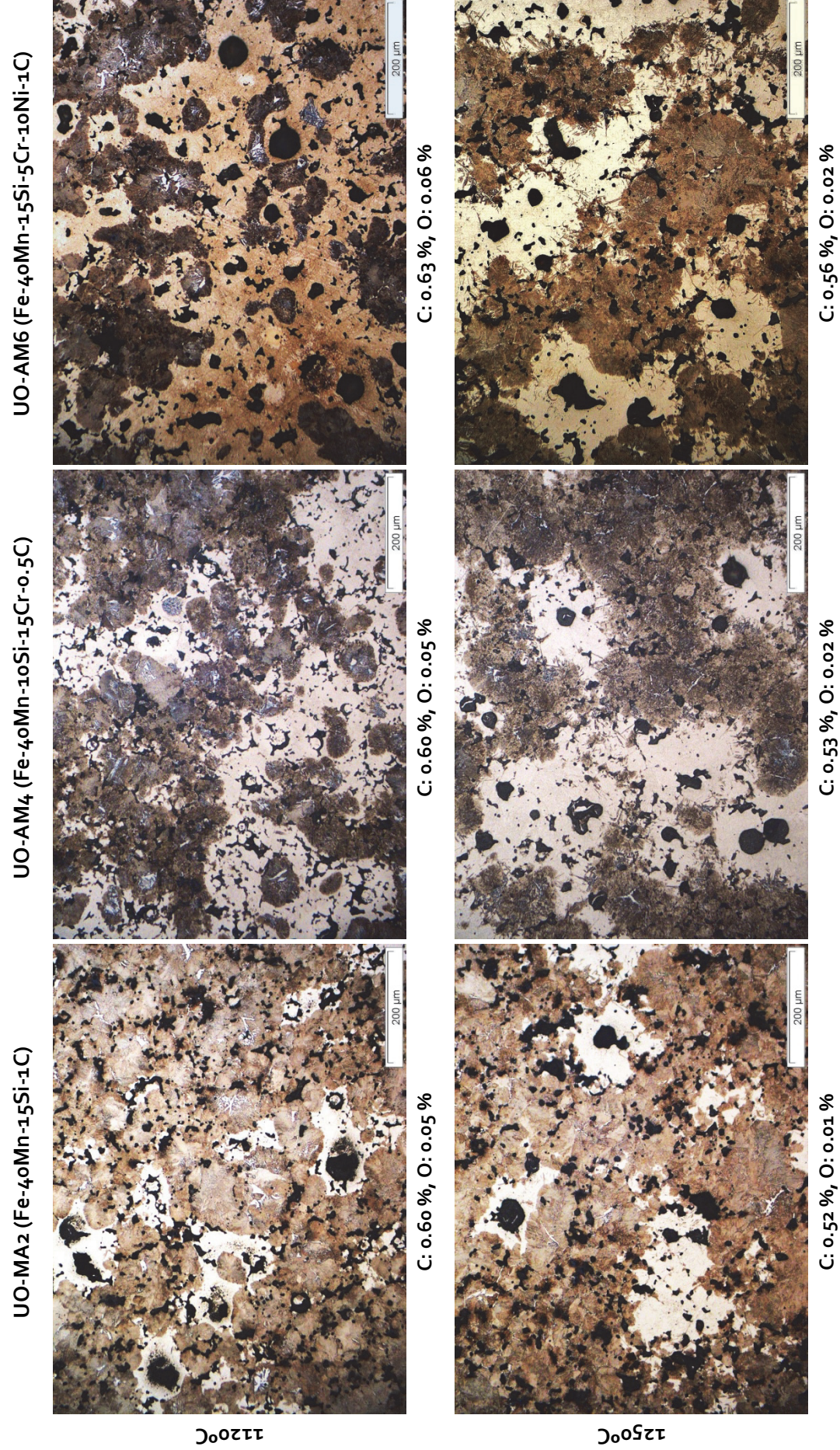


Fig. 7-2. Microestructura de los aceros modificados UO-MA2, UO-MA4, UO-MA6 sinterizados en N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> durante 1 hora a 1120 °C ó 1250 °C. V<sub>enfriamiento</sub> ≈ 0.75 °C/s.

La Fig. 7-3 presenta el contenido final de oxígeno, frente a la pérdida de carbono detectada en cada acero tras la sinterización.

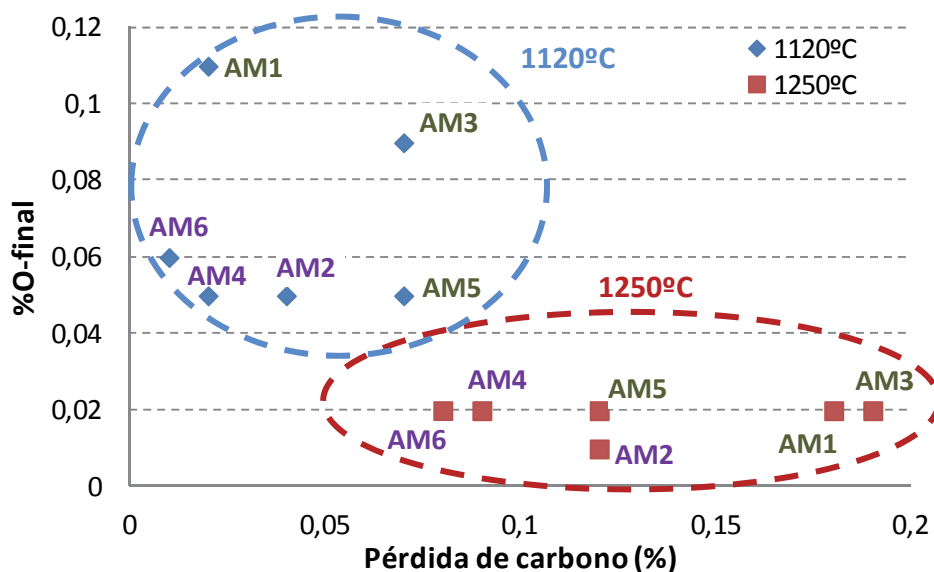


Fig. 7-3. Contenido final de oxígeno (%) frente a la pérdida total de carbono (%).

A pesar de la presencia de elementos de elevada afinidad por el oxígeno, los contenidos de oxígeno medidos tras la sinterización son considerablemente bajos (inferiores a 0.12 %) para todos los aceros, y muy similares a los que se obtienen habitualmente en otros aceros sinterizados <sup>[1]</sup>.

Un aumento de la temperatura de sinterización da lugar a una reducción más efectiva de los óxidos y a una mayor pérdida de carbono, ya que la mayor parte de la reducción tiene lugar por el mecanismo de reducción carbotérmica.

Tras la sinterización a 1120°C, el mayor nivel de oxígeno se observa para los aceros UO-AM1 y UO-AM3, ambos pertenecientes al Grupo A (de menor tamaño de partícula). Hay que tener en cuenta que la reducción del tamaño de partícula de estas aleaciones se llevó a cabo mediante un proceso de molienda que dio lugar a un ligero aumento en el grado de oxidación del polvo. Se pasó de un 0.04 % a un 0.1 %). Además, es posible que el menor tamaño de partícula de estas aleaciones maestras proporcione una mayor superficie expuesta a la oxidación. Sin embargo, el mayor contenido en oxígeno de UO-AM1 y UO-AM3 no se observa en el acero UO-AM5 (que pertenece al mismo grupo) probablemente porque el Ni presente en la aleación maestra proporciona una mayor protección frente a la oxidación.

Al sinterizar los aceros UO-AM1 y UO-AM3 a alta temperatura, se reducen la mayor parte de los óxidos y finalmente se obtienen niveles de oxígeno similares al del resto de los aceros estudiados, eso sí, con mayores pérdidas de carbono. Estos aceros presentan el mayor grado de decarburización, superior al 0.15 %.



## 7.2 Propiedades Físicas.

Por su importante efecto en las propiedades mecánicas finales del acero, se han evaluado propiedades físicas como la densidad final del sinterizado y la porosidad. Además, se ha estudiado la variación dimensional debida al proceso de sinterización, que si bien no tiene un efecto directo sobre las propiedades, es de gran importancia de cara a mantener y/o controlar unas tolerancias dimensionales adecuadas durante el proceso de fabricación.

La Fig. 7-4 recoge los valores de densidad relativa y porosidad total de los aceros modificados con adiciones de aleación maestra, después de sinterizarlos en  $N_2-10H_2$  durante 1 hora a 1120 °C ó 1250 °C.

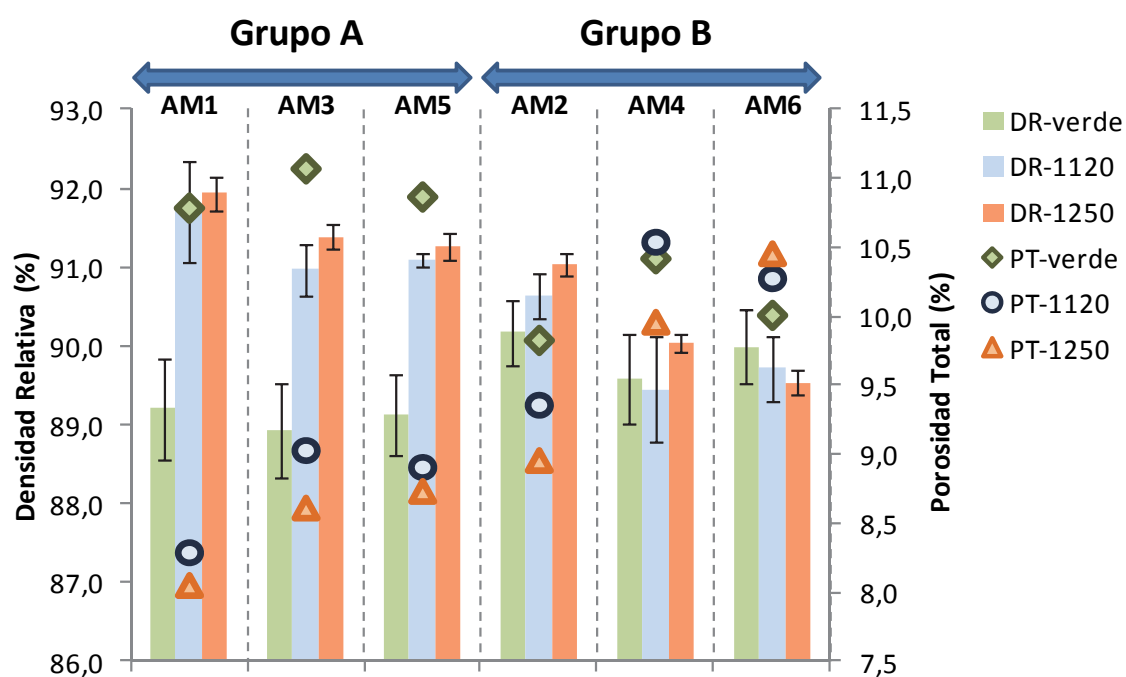


Fig. 7-4. Propiedades físicas de los aceros modificados: Densidad relativa y Porosidad Total de los compactos en verde, y de las probetas sinterizadas a 1120 °C y 1250 °C en  $N_2-10H_2$  durante 1 hora.

Se observa que los valores de densidad en verde en los aceros del Grupo A (de menor tamaño de partícula) son inferiores a los del Grupo B y consecuentemente la porosidad total es mayor. La adición de aleaciones maestras de menor tamaño de partícula dispersas en la mezcla, ejerce un efecto negativo sobre la compresibilidad.

Sin embargo, tras la sinterización, la densidad de los aceros del Grupo A es considerablemente superior a la de los del Grupo B, incluso en la sinterización a baja temperatura, y los valores de porosidad son más bajos. Esto se debe, en parte, a que los procesos de sinterización están más activados cuando se utilizan aleaciones de menor tamaño de partícula ya que aumenta la superficie de aleación maestra expuesta a la interacción con el polvo base.

En los aceros del Grupo A se observa que al aumentar la temperatura de sinterización aumenta el grado de densificación como consecuencia de la mayor activación de la difusión a altas temperaturas.

Sin embargo, en el Grupo B, la evolución del grado de densificación con la temperatura es diferente para cada uno de los aceros. Cuando se utiliza AM2, se observa que la densidad aumenta con la temperatura de sinterización. Con la aleación maestra AM4, es necesario el uso de elevadas temperaturas de sinterización para obtener un cierto grado de densificación. Por último, en los aceros con adiciones de AM6 se observa una tendencia totalmente diferente, al aumentar la temperatura de sinterización, disminuye la densificación y se obtienen niveles ligeramente superiores de porosidad.

El distinto comportamiento observado entre el Grupo A y el Grupo B, así como las marcadas diferencias en el comportamiento de los tres aceros que pertenecen al Grupo B, se deben a la combinación de dos fenómenos que tienen lugar durante la sinterización:

- La dilatación que ocurre en el momento de la formación de la fase líquida.
- La contracción durante el tramo isoterma.

La Fig. 7-5, presenta las curvas de dilatometría en  $H_2$  de los dos grupos de aceros. En la fila superior se muestra la curva de dilatometría con respecto al tiempo correspondiente al ciclo completo de sinterización, y se indica el valor (en %) de la contracción registrada durante el tramo isoterma. En la fila inferior, se representa únicamente el tramo de calentamiento de la curva (en este caso en función de la temperatura), y se indica la variación dimensional que tiene lugar desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 1120 °C ó 1250 °C.

Se observa que la contracción durante el tramo isoterma es muy superior en los aceros del Grupo A en los que, el menor tamaño de partícula de la aleación maestra utilizada facilita una mejor distribución de las partículas de aleación en la mezcla y favorece los mecanismos de sinterización.

Además, en las curvas de calentamiento de los aceros del Grupo A, la dilatación del compacto que tiene lugar como consecuencia de la formación de fase líquida es casi inapreciable. Como se vio en el Capítulo 5, el tamaño de partícula de la aleación maestra tiene un efecto crítico sobre las distorsiones que se producen debido a la formación de la fase líquida. Cuanto menor es el tamaño de partícula de la aleación maestra menor es la cantidad de líquido concentrada localmente y por tanto, disminuye la capacidad del líquido para desplazar las partículas de polvo base.

La menor dilatación durante la etapa de calentamiento, junto con los mayores grados de contracción durante la sinterización isoterma favorecen la densificación de los aceros que contienen aleaciones maestras de menor tamaño de partícula (Grupo A).

Dentro de los aceros del Grupo B, destacan en particular aquellos que contienen aleación maestra AM6, ya que su grado de densificación disminuye al aumentar la temperatura de sinterización. Como se observa en la Fig. 7-5, los aceros que contienen AM6 presentan la mínima contracción durante el tramo isoterma. Además para estos aceros la dilatación que se produce al formarse la fase líquida es la mayor de todas. Al no compensarse la dilatación registrada en el calentamiento con la contracción durante el tramo isoterma, el efecto global que se observa al final del proceso es una disminución del grado de densificación.

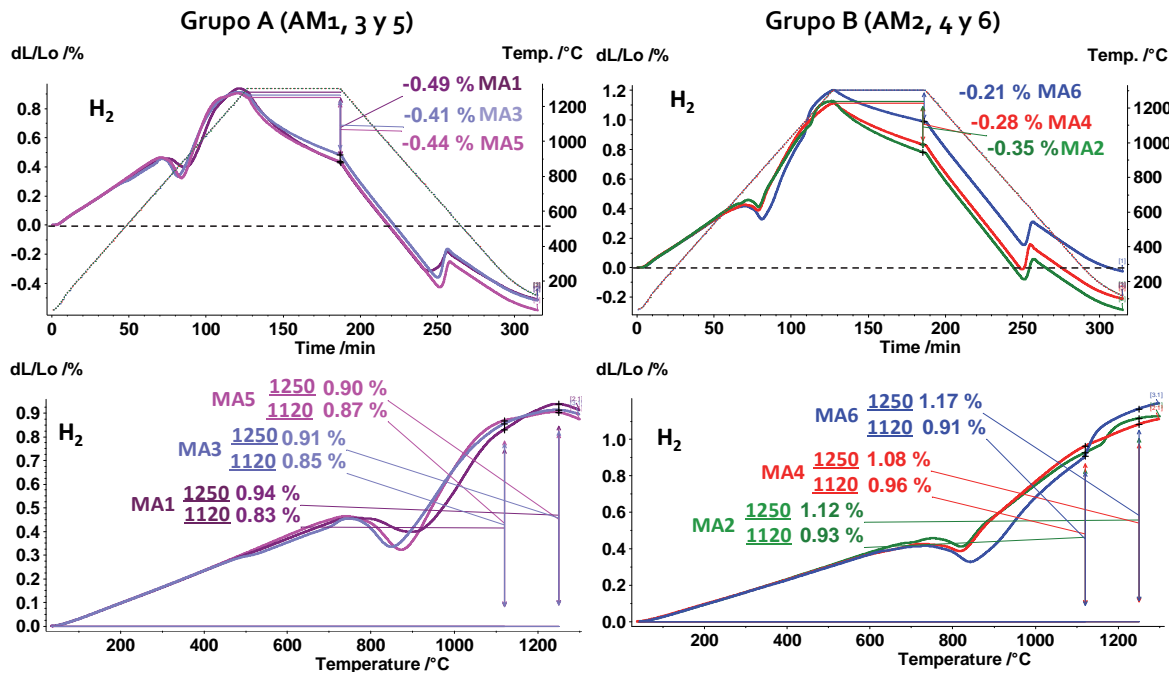


Fig. 7-5. Dilatometría en  $H_2$  de los aceros modificados. Fila superior: Curva de dilatometría completa y contracción en el tramo isotermo. Fila inferior: Tramo de calentamiento de la curva de dilatometría y variación dimensional de los compactos al alcanzar 1120 °C y 1250 °C.

En general, el grado de densificación en los aceros del Grupo B (de mayor tamaño de partícula) depende de la magnitud de la dilatación que se produce al formarse la fase líquida, y de si esta puede ó no compensarse durante el tramo isotermo de la sinterización.

En la Fig. 7-6 se representa la variación dimensional medida en los distintos aceros después del ciclo de sinterización. Además se indica el grado de densificación, que se obtiene de restar a la densidad relativa del sinterizado, la densidad relativa del compacto en verde. Es importante destacar que, para hacer coincidir las densificaciones positivas (aumentos de la densidad), con variaciones dimensionales negativas (contracciones), las densificaciones positivas se han representado en la parte inferior del eje vertical derecho.

Los mayores grados de densificación alcanzados en los aceros del Grupo A vienen en general acompañados de variaciones dimensionales negativas (contracciones). Por el contrario, en los aceros del Grupo B que proporcionan en muchos casos densificaciones negativas (su densidad disminuye tras la sinterización) generalmente las variaciones dimensionales son positivas.

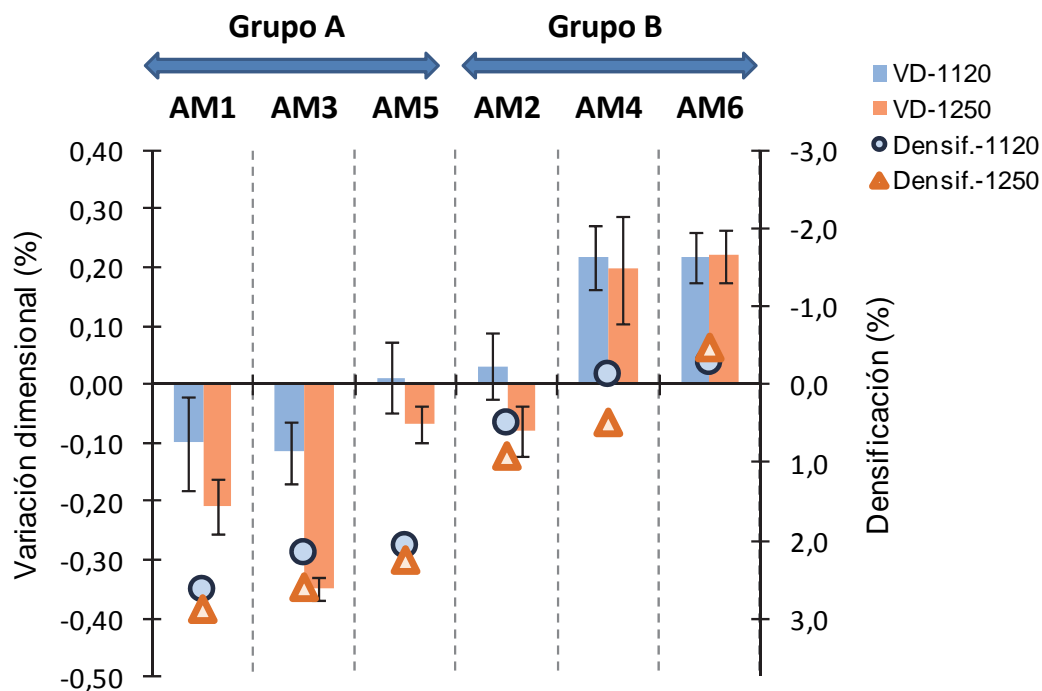


Fig. 7-6. Variación dimensional y densificación ( $\rho_{sinterizado}(\%) - \rho_{verde}(\%)$ ) de los aceros modificados. AM1, 3, 5 ( $d_{90} < 10 \mu m$ ) y AM2, 4, 6 ( $d_{90} < 40 \mu m$ ).

Cabe destacar el comportamiento de los aceros que contienen la aleación maestra AM5 (Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni) que pertenecen al Grupo A. El grado de densificación de estos aceros es relativamente alto (comparable al de los aceros AM1 y AM3), y sin embargo, presentan variaciones dimensionales muy próximas a cero. La aleación maestra AM5 presenta una combinación muy favorable en cuanto a propiedades físicas ya que proporciona elevadas densificaciones y variaciones dimensionales próximas a cero.

### 7.3 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los aceros modificados se recogen en la figuras Fig. 7-7 y la Fig. 7-8. Se representan los valores de resistencia a tracción y deformación (Fig. 7-7) y los de dureza aparente y energía de impacto (Fig. 7-8).

Los mayores valores de deformación a rotura y de energía de impacto se obtienen para los aceros del Grupo A (en los que la distribución de tamaño de partícula de la aleación maestra es menor) y, dentro de este grupo, los mejores resultados corresponden a la sinterización a alta temperatura. El efecto del tamaño de partícula en la deformación a rotura y la energía de impacto, se debe a la influencia que ejerce la densidad en estas dos propiedades. En general, una mayor densificación que implique una activación de la formación de los cuellos de sinterización y un mayor redondeamiento de los poros, se traduce principalmente en una mayor capacidad del material para absorber energía por deformación plástica. El aumento de la densificación al aumentar la temperatura de sinterización hace que mejoren también estas dos propiedades.

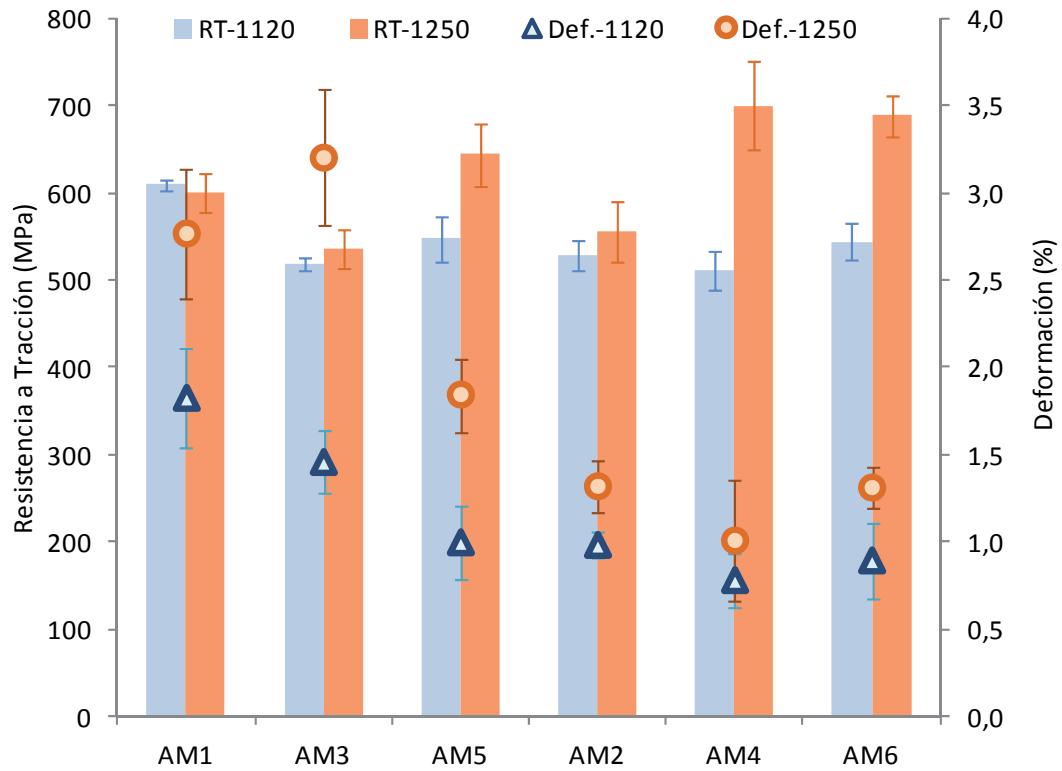


Fig. 7-7. Resistencia a tracción y deformación a rotura de los aceros modificados con las aleaciones maestras diseñadas. Sinterización en  $N_2-10H_2$  a 1120 °C ó 1250 °C durante 1 hora.  $V_{\text{enfriamiento}} \approx 0.75$  °C/s.

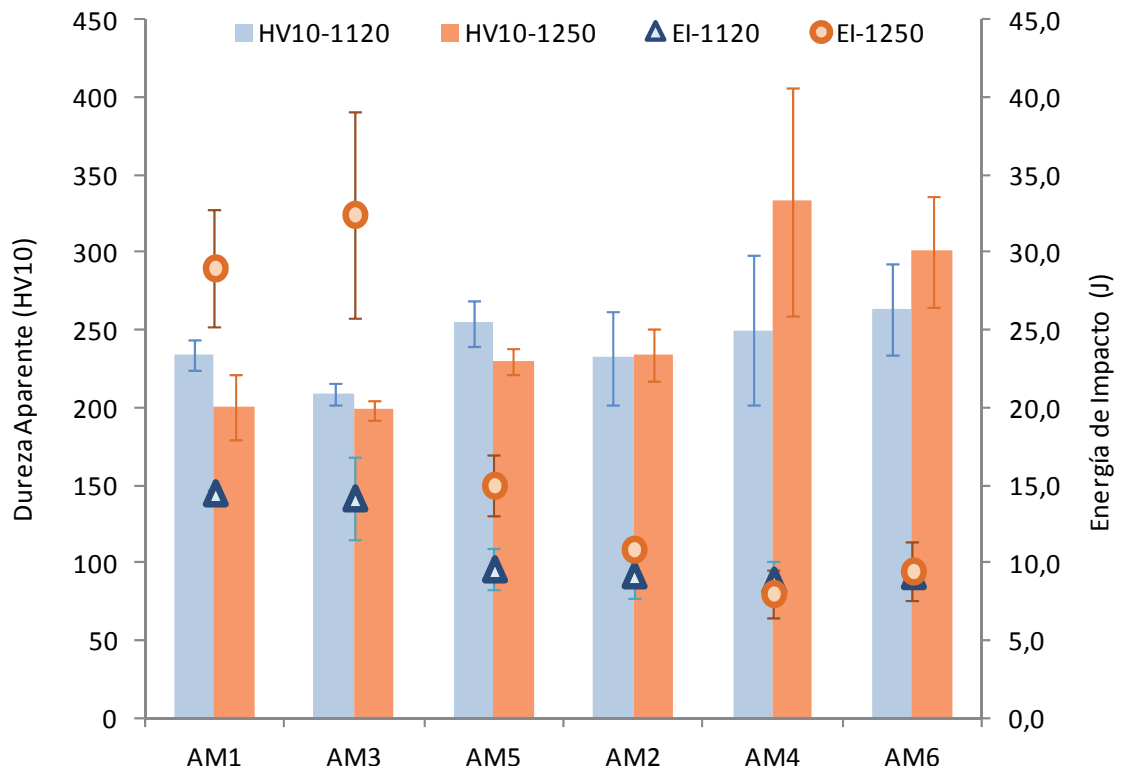


Fig. 7-8. Dureza y energía de impacto de los aceros modificados con las aleaciones maestras diseñadas. Sinterización en  $N_2-10H_2$  a 1120 °C ó 1250 °C durante 1 hora.  $V_{\text{enfriamiento}} \approx 0.75$  °C/s.

No se aprecian diferencias relevantes en los valores de resistencia a tracción que puedan atribuirse al tamaño de partícula de la aleación maestra. En Fig. 7-9 se representa la resistencia a tracción de los distintos aceros frente al porcentaje de elementos de aleación. Cuando se sinteriza a alta temperatura se observa que la resistencia a tracción aumenta linealmente con contenido en elementos de aleación. La sinterización a baja temperatura, sin embargo, no muestra una tendencia definida. Esto se debe a que, a menores temperaturas de sinterización, las partículas de aleación en algunos casos no y han terminado de fundir. Destaca en especial el acero que contiene AM<sub>4</sub>, que presenta la menor resistencia a tracción al sinterizar a baja temperatura como consecuencia de la presencia de partículas sin disolver (ver Fig. 7-2). Sin embargo, la sinterización a alta temperatura facilita la fusión completa de las partículas de aleación y favorece un aumento significativo de la resistencia de los aceros que contienen AM<sub>4</sub>. De los aceros sinterizados a alta temperatura, la resistencia a tracción del acero UO-AM<sub>4</sub> es la más alta, debido a mayor contenido en elementos de aleación, y probablemente al mayor contenido en Cr.

Para la sinterización a baja temperatura la resistencia a tracción más alta se obtiene para los aceros que contienen AM<sub>1</sub>, que presentan el contenido más alto de Si (0.7 %).

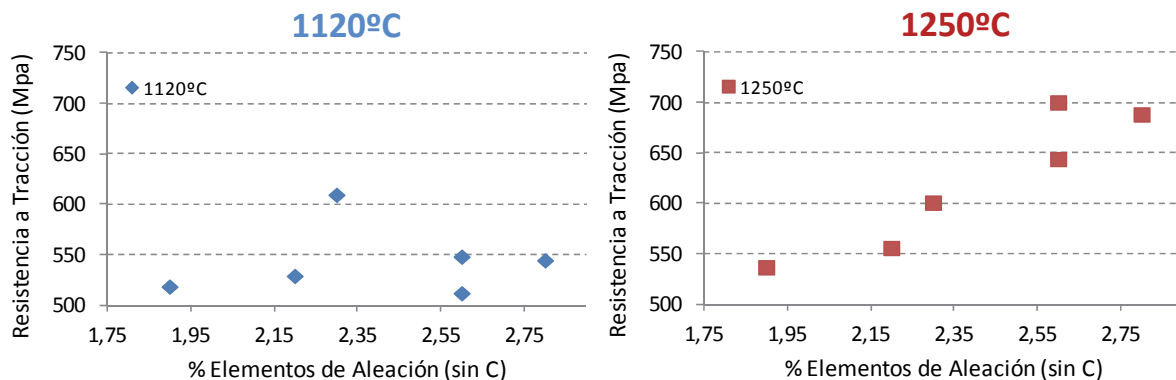


Fig. 7-9. Relación de la resistencia a tracción de los aceros estudiados con el contenido total de elementos de aleación (sin contar el C).

En la Fig. 7-8 se aprecia que la dureza en los aceros del Grupo A disminuye al aumentar la temperatura de sinterización. Esto puede deberse, por un lado, a las pérdidas de carbono que se producen al aumentar la temperatura de sinterización como consecuencia de la mayor activación de la reducción carbotérmica. Para los aceros que contienen AM<sub>1</sub> y AM<sub>3</sub> se pierde más del 0.1 % de carbono al aumentar la temperatura de sinterización de 1120 °C a 1250 °C (Fig. 7-3).

Por otro lado, en los aceros del Grupo A, las diferencias en la dureza podrían también ser consecuencia de los cambios en la microestructura. Al sinterizar a baja temperatura se encuentran fases de mayor dureza (bainita ó martensita) dispersas en una matriz perlítica. A alta temperatura, la homogeneización de los elementos de aleación hace que la microestructura presente menos áreas en las que la concentración de elementos de aleación sea lo suficientemente elevada para que se desarrollen microestructuras martensíticas con las velocidades de enfriamiento empleadas.

En el Grupo B, el efecto de la temperatura es diferente. En este caso, al tener la aleación maestra un tamaño superior, el aumento de la temperatura de sinterización favorece principalmente la fusión completa de la aleación maestra, que no es posible en muchas zonas cuando se sinteriza a



bajas temperaturas. Es por esto que, la sinterización a elevadas temperaturas da lugar a la formación de más áreas altamente aleadas. El aumento de la temperatura de sinterización provoca el aumento de dureza más significativo en los aceros que contienen la aleación maestra AM<sub>4</sub>, en los que el aumento de temperatura es crítico para alcanzar la fusión completa de las partículas de aleación.

La Fig. 7-10 muestra la relación entre la dureza y la resistencia a impacto de los aceros sinterizados a alta temperatura, y confirma la relación potencial entre ambas propiedades.

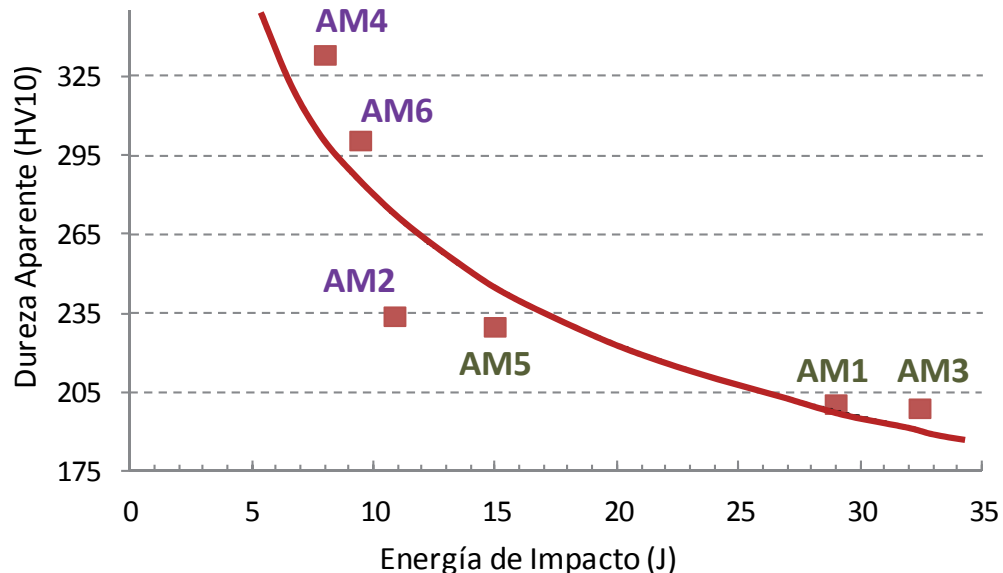


Fig. 7-10. Relación entre la dureza y la energía de impacto de los aceros sinterizados a 1250°C.

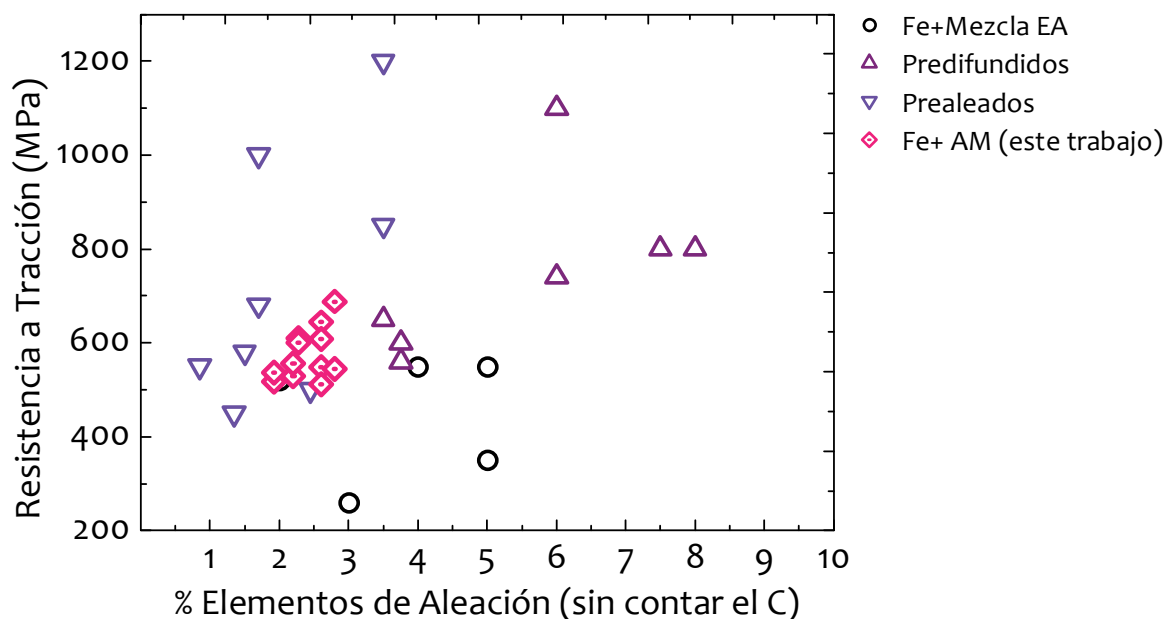
En general, destaca la resistencia a tracción y la dureza de los aceros que contienen AM<sub>4</sub> cuando se sinterizan a alta temperatura. A igualdad de contenido en Mn (muy similar para todos los aceros estudiados), la presencia de un 0.6 % de Cr adicional, en los aceros UO- AM<sub>4</sub>, da lugar a una mejora significativa en estas propiedades.

En la sinterización a baja temperatura (1120 °C), la mejor combinación de propiedades la ofrecen sin duda los aceros que contienen la aleación AM<sub>1</sub>, que presentan resistencias a tracción en torno a los 600 MPa y durezas de 230 HV10 combinadas con deformaciones en torno al 2 %, y energías de impacto alrededor de los 15 J.

En la sinterización a alta temperatura (1250 °C), la mayor resistencia a tracción (~700 MPa) se obtiene con los aceros que contienen AM<sub>4</sub>, sin embargo, estos aceros presentan valores bajos de deformación (~1 %) y energía de impacto (8 J). Con una resistencia a tracción ligeramente inferior (600 MPa), se observan grados de deformación (~3 %) en los aceros UO-MA<sub>1</sub> que presentan además una energía de impacto en torno a los 30 J.

## 7.4 Comparativa con Aceros Comerciales.

En este apartado se comparan las propiedades de los aceros modificados con adiciones de las aleaciones maestras diseñadas, con las de otros aceros fabricados a partir de polvos comerciales. En la Fig. 7-11 se ha representado la resistencia a tracción de distintos aceros frente al porcentaje de elementos de aleación utilizado. Los datos que se presentan en la Fig. 7-11 corresponden a aceros con una densidad en torno a  $7 \text{ g/cm}^3$  y sin ningún tipo de tratamiento térmico. Se incluyen, en los casos en que están disponibles, tanto los datos de la sinterización a baja temperatura ( $1120^\circ\text{C}$ ) como los de alta temperatura ( $\sim 1250^\circ\text{C}$ ).



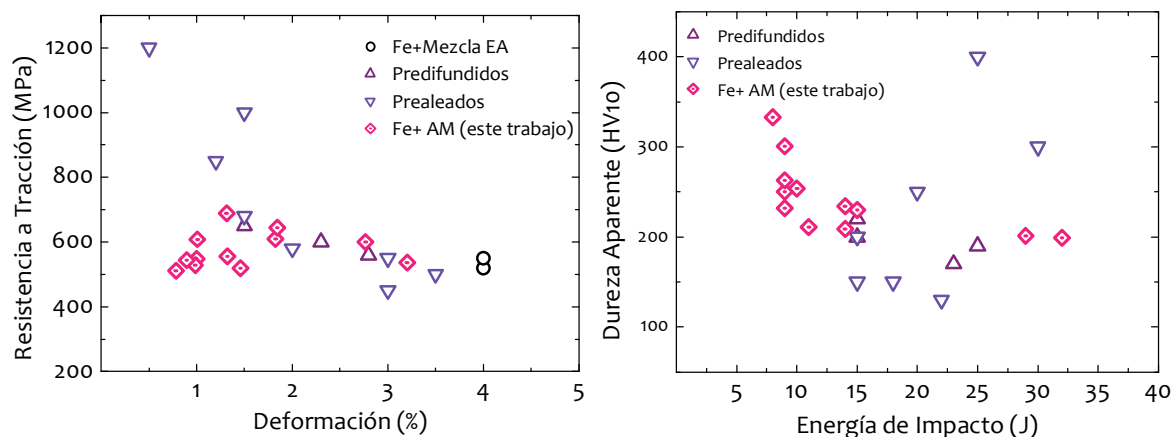


Fig. 7-12. Comparativa entre propiedades mecánicas en distintos aceros sinterizados comerciales[2] con los aceros modificados de este trabajo. Izq. Resistencia a tracción frente a deformación. Dcha. Dureza aparente frente a Energía de Impacto <sup>[2, 3]</sup>.

Es de esperar, que aplicando las condiciones de sinterización óptimas para este tipo de aceros, las propiedades mejoren significativamente. En particular, el cuidado de las condiciones de sinterización ayudaría a prevenir los procesos de transferencia de óxidos descritos en el Capítulo 6, y a reducir los óxidos estables que se forman en borde de grano de las partículas de hierro y que dan lugar a fenómenos de fractura frágil intergranular en las partículas de hierro cercanas a la aleación maestra.

## 7.5 Conclusiones Parciales.

- El tamaño de partícula del polvo de aleación maestra tiene una influencia decisiva en las propiedades finales del acero. Menores tamaños de partícula dan lugar a mayores densificaciones durante el tramo isoterma, acompañadas de una menor dilatación en el momento de la formación de la fase líquida. Una mayor densificación proporciona un aumento de la capacidad de deformación y por tanto una mejora de propiedades como la energía de impacto y la deformación a rotura.
- Al aumentar la temperatura de sinterización mejora la ductilidad de los aceros, aumentando la deformación y la energía de impacto.
- El aumento de la temperatura de sinterización facilita la fusión completa de las partículas de aleación maestra, y mejora así la resistencia a tracción de los aceros fabricados a partir de aleaciones de mayor tamaño de partícula.
- En el caso de la dureza, el aumento de la temperatura de sinterización disminuye la dureza de los aceros que contienen aleaciones maestras de menor tamaño de partícula, ya que la mejor distribución de elementos de aleación elimina las zonas de elevada concentración de aleantes en las que se obtienen microestructuras más duras.
- La sinterización de aceros modificados con adiciones de aleación maestra proporciona valores de resistencia a tracción entre 500-700 MPa combinados con resistencias a fractura de entre 0.5 y 3.5 %. La dureza está en el entorno de los 180-300 HV<sub>30</sub>, y la energía de impacto entre 10-30 J. Un aumento de la temperatura de sinterización permite combinar los mejores valores de resistencia y de deformación.
- Mediante el uso de estos aceros, se consiguen propiedades comparables a las de aceros comerciales, a partir de elementos de aleación de menor coste y sin aplicar condiciones de sinterización restrictivas.

## Bibliografía

1. Momeni, M., C. Gierl, and H. Danninger, Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(1-2): 209-216.
2. *Höganäs Iron and Steel Powders for Sintered Components*. Product Data Handbook: Powder grades & sintered properties. 2002, Höganäs, Sweden: Höganäs AB.
3. *Low alloyed steel powders for sintered components*. Powder Selection Guides 2011 August 2011 [cited 2012 2 February]; Powder Selection Guides. Available from: <http://www.hoganas.com/Documents/Segments/PMC/Iron and Steel Powders for Sintered Components August 2011 Complete Displayweb.pdf>.

---

## Conclusiones

---

8.1	Fases Líquidas en el sistema Fe-Mn-Si. ....	165
8.2	Influencia de la Fase Líquida en la estabilidad dimensional.....	166
8.3	Fenómenos de Reducción/Oxidación en la sinterización de aceros con Mn-Si. ....	166
8.4	Propiedades de los aceros modificados. ....	168

---



*El desarrollo de esta tesis plantea una sistemática de trabajo nueva en el diseño de aleaciones maestras. La metodología propuesta permite definir, desde la etapa de diseño, las características de las fase líquidas formadas, su interacción con el componente base del acero, y sus posibles efectos en la estabilidad dimensional.*

*Las discusiones científicas presentadas aquí han permitido avanzar en el conocimiento de los sistemas basados en aleaciones maestras, y han sentado las bases para definir las condiciones que permitan sinterizar con éxito aceros que contienen Mn y Si. Con este trabajo se ha dado un paso más hacia la utilización de sistemas de aleación novedosos, de bajo coste, y a la vez respetuosos con el medio ambiente.*

Las conclusiones finales obtenidas en este trabajo de tesis pueden dividirse en cuatro grupos:

- Fases líquidas en el sistema Fe-Mn-Si.
- Influencia de la fase líquida en la estabilidad dimensional.
- Fenómenos de Reducción/Oxidación en la sinterización de aceros al Mn-Si.
- Propiedades de los aceros modificados con adiciones de aleación maestra.

## 8.1 Fases líquidas en el sistema Fe-Mn-Si.

- Con el uso de herramientas termodinámicas, se han determinado para los sistemas Fe-Mn-Si y Fe-Mn-Si-C composiciones que minimizan las temperaturas de *liquidus*, asegurando la formación de una fase líquida a las temperaturas comunes de sinterización. Además, se han establecido los rangos de composición que permiten mantener bajas temperaturas de *liquidus* y la influencia de diferentes elementos de aleación en las temperaturas de formación de esta fase líquida.
- El estudio de las características de las fases líquidas formadas muestra que la interacción de este líquido con el hierro tiene un carácter disolutivo. Esto implica que la aleación maestra, al fundir, disuelve la superficie de las partículas de hierro con las que entra en contacto.
- Los fenómenos disolutivos descritos, frenan la infiltración y por tanto la distribución del líquido en la red de poros del hierro. De esta forma, los elementos de aleación quedan localizados en los alrededores del lugar en que se encontraba inicialmente la partícula de aleación maestra. Es fundamental por tanto el uso de aleaciones maestras de pequeño tamaño de partícula, así como una buena distribución de las partículas de aleación en la mezcla de polvos, para asegurar la homogénea los elementos de aleación en la pieza final.
- Las fases líquidas diseñadas proporcionan un mojado muy favorable sobre el hierro. Por el contrario, el mojado inicial de la fase líquida sobre el óxido de hierro es pobre. Sin embargo, la ventaja de estas fases líquidas es su capacidad de disolver este óxido de hierro, mejorando considerablemente el mojado. Esto supone una ventaja respecto al Cu, cuya limitada capacidad para disolver no permite una mejora del mojado cuando las condiciones iniciales son desfavorables.

- Al introducir la aleación maestra en mezcla, ésta interacciona con los otros componentes, modificándose en mayor ó menor medida su composición. En este sentido, el elemento más crítico es el carbono, ya que es el primero y más rápido en difundir. Se ha observado que la difusión del carbono no afecta a la temperatura de fusión de la aleación maestra, en los casos en los que esta contiene carbono en su composición inicial.
- En el caso de las aleaciones Fe-Mn-Si, sin carbono, sí se modifican las temperaturas de fusión, que disminuyen en presencia de carbono para los rangos de composición planteados (adiciones de carbono inferiores al 1% en peso).
- El estudio de mezclas con diferentes polvos base indica que la interacción entre la aleación maestra y el polvo base no modifica las temperaturas de fusión del polvo de aleación maestra.

## 8.2 Influencia de la Fase Líquida en la estabilidad dimensional.

- Cuando se sinterizan aceros que contienen adiciones de las aleaciones maestras diseñadas, se produce una rápida dilatación del compacto en el momento en que tiene lugar la formación de la fase líquida. La magnitud de esta dilatación, así como la posibilidad de compensarla con la contracción que tiene lugar durante la sinterización isoterma, resulta determinante para la estabilidad dimensional y para la densificación final del compacto.
- Este fenómeno de dilatación puede ser consecuencia del mal mojado inicial de la fase líquida sobre la superficie de una partícula de hierro que contiene óxido.
- El uso de atmósferas reductoras elimina de forma más efectiva la capa de óxido de hierro de la superficie, favoreciendo el mojado y reduciendo la dilatación del compacto en el momento de la formación del líquido.
- Además del las atmósferas reductoras, el uso de polvos de aleación maestra de menor tamaño de partícula, y la reducción de la velocidad de calentamiento también reducen el fenómeno de dilatación.

## 8.3 Fenómenos de Reducción/Oxidación en la sinterización de aceros con Mn-Si.

- Las aleaciones maestras utilizadas fabricadas mediante atomización en gas, presentan un contenido de oxígeno considerablemente bajo. El análisis de la superficie del polvo de aleación maestra indica que la superficie del polvo de aleación maestra está cubierta de una fina capa de óxido con un espesor inferior a 1nm, sobre la que se encuentran zonas que contienen aglomeraciones de partículas de óxidos de mayor estabilidad.
- La sinterización de este tipo de aceros en atmósfera inerte sugiere que al añadir la aleación maestra en mezcla junto con un polvo base de hierro, está actúa atrapando el oxígeno que proviene de la reducción del hierro. Sin embargo, a las temperaturas a las que ocurre la reducción carbotérmica del óxido (~700°C), las condiciones son reductoras



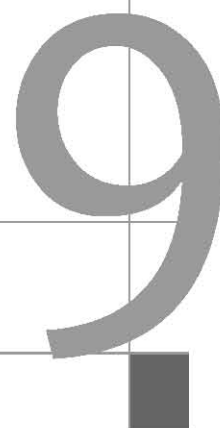
para el hierro pero oxidantes para elementos de aleación como el Mn y el Si. De esta forma, el CO que procede de los procesos de reducción, oxida a la aleación maestra y el efecto global es una transferencia de oxígeno desde la superficie del polvo base hacia la de la aleación maestra.

- La sinterización en atmósfera de hidrógeno proporciona la ventaja de reducir los óxidos de la superficie del polvo base de hierro a temperaturas más bajas (en torno a los 400°C) a las que la reactividad de la aleación maestra aún no es tan alta. De esta forma puede reducirse el efecto de transferencia de oxígeno hacia el polvo de aleación. Aún así, en torno a 750°C se detecta la formación de metano durante la sinterización en hidrógeno. El estudio de las reacciones que pueden dar lugar a la formación de metano a estas temperaturas indica que puede estar relacionado con la oxidación de los elementos de elevada afinidad por el oxígeno.
- La sinterización de estos aceros en vacío a temperaturas intermedias del ciclo de sinterización (entre 400 y 1000°C) indica que es posible reducir de manera efectiva los óxidos de Mn y Si en el entorno entre 600 y 1000°C. Sin embargo, se produce una pérdida de Mn significativa en la superficie debido los fenómenos de evaporación. Aún en estas condiciones de elevada pureza de la atmósfera, hay indicios que sugieren que en el rango de temperaturas entre 600 y 800°C tiene lugar una transformación de los óxidos de Mn y Si presentes, en otros de mayor estabilidad.
- Se recomienda, por tanto, de cara a la sinterización de este tipo de aceros, el uso de atmósferas reductoras. Además, se ha detectado que independientemente del tipo de atmósfera, en el rango de temperatura entre 600 y 800°C hay riesgo de oxidar la aleación maestra ó al menos de que se produzca una transformación de los óxidos en otros de mayor estabilidad, por lo que resultaría interesante utilizar velocidades de calentamiento y enfriamiento rápidas en este rango de temperaturas.
- El mecanismo de fractura típico de estos aceros es la fractura frágil en los alrededores de las partículas de aleación maestra. En concreto, el mecanismo más característico es la decohesion intergranular en los bordes de grano de las partículas de hierro adyacentes a las partículas de aleación maestra. La degradación de estos bordes de grano es consecuencia de la presencia de inclusiones de partículas de óxidos de elevada estabilidad. Además, se encuentran residuos de óxidos y sulfuros en las superficies de fractura como consecuencia de la evaporación del manganeso y su posterior oxidación y condensación sobre las distintas superficies. El uso de atmósferas reductoras ó el aumento de la temperatura de sinterización reduce la cantidad de residuos en las superficies de fractura.

#### 8.4 Propiedades de los aceros modificados.

- Utilizando un proceso de sinterización estándar, la adición de aleaciones maestras con Mn-Si permiten conseguir propiedades mecánicas comparables a las de otros aceros sinterizados comerciales, partiendo de adiciones de elementos de aleación por debajo del 3% en peso.
- Sin realizar ningún tipo de tratamiento térmico se obtienen resistencias a tracción en torno a los 600-700 MPa, deformaciones de entre 1-3%, durezas alrededor de 200-350 HV<sub>10</sub> y energías de impacto entre 10-35 J.
- La sinterización a alta temperatura permite, en general, combinar los mejores valores de resistencia con mayores valores de deformación.

Líneas Futuras





Considerando las conclusiones obtenidas en esta tesis, se proponen las siguientes líneas de investigación como posible trabajo futuro.

- **Optimización del tamaño de partícula de la aleación maestra y el proceso de Unión Orgánica.** El uso de aleaciones maestras de pequeño tamaño de partículas combinado con una buena distribución de las partículas de aleación en la mezcla son fundamentales para optimizar las propiedades de este tipo de aceros. En primer lugar resulta interesante realizar un estudio del tamaño de partícula necesario para conservar un alto nivel de propiedades. Además una vez optimizado el tamaño de partícula conviene optimizar también el proceso de unión orgánica, de manera que se asegure una distribución homogénea y se eviten problemas de aglomeraciones y segregaciones.
- **Optimización de las adiciones de aleación maestra para maximizar las propiedades mecánicas.** En este trabajo, se ha limitado la adición de aleación maestra a un 4% en peso. Sin embargo, resulta interesante, de cara a tener una visión del potencial de este tipo de sistemas de aleación, conocer las adiciones óptimas de aleación maestra con las que se maximizan las propiedades mecánicas de los aceros obtenidos.
- **Estudio de las propiedades de aceros sinterizados en condiciones óptimas.** Las propiedades mecánicas que se han presentado aquí corresponden a un proceso de sinterización estándar. Sin embargo, el uso de condiciones de sinterización óptimas, es decir, atmósferas reductoras de elevada pureza con un bajo punto de rocío, permitirían conocer las posibilidades reales que ofrece la sinterización de este tipo de aceros.
- **Estudiar el efecto de diferentes tratamientos térmicos.** El máximo aprovechamiento de los elementos de aleación introducidos en estos aceros puede obtenerse a partir del uso de tratamientos térmicos que permitan mejorar la homogeneización de los elementos de aleación, ó la obtención de fases más duras a partir del uso de velocidades de enfriamiento más altas.



**ANEXOS**





# A-1

## Anexo-1

### Selección de la Base de Datos para los Cálculos Termodinámicos

<b>A1-1 Estudio del Sistema Fe-Mn-Si a partir de la base de datos TCFE5.....</b>	<b>178</b>
<b>A1-2 Estudio del Sistema Fe-Mn-Si a partir de la base de datos SSOL4. ....</b>	<b>180</b>
<b>A1-3 Validación de la base de datos seleccionada.....</b>	<b>181</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>182</b>



El software termodinámico ThermoCalc empleado para el diseño de las aleaciones maestras utiliza herramientas de simulación basadas en el método CALPHAD (CALculation PHase Diagrams), que consiste en derivar las funciones termodinámicas de un determinado sistema a partir de los datos experimentales disponibles. El método CALPHAD se fundamenta en que el diagrama de fases es la representación de las propiedades termodinámicas de un sistema. Por lo tanto, es posible calcular el diagrama de fases de un sistema multi-componente combinando las propiedades termodinámicas conocidas para sistemas de bajo orden y extrapolándolas para sistemas de un orden mayor<sup>[1-3]</sup>.

Actualmente ThermoCalc dispone de varias bases de datos comerciales que cubren un amplio espectro de materiales. En un determinado sistema de interacción heterogéneo, cada base de datos puede utilizar un modelo termodinámico diferente para definir una misma fase. La selección de una base de datos apropiada es el primer paso para el diseño de aleaciones.

Para este estudio, se plantea la posibilidad de trabajar con una de las siguientes bases de datos comerciales:

- TCFE5: específica para aceros y aleaciones base hierro.
- SSOL4: para diseño de aleaciones en materiales inorgánicos. Dispone de una amplia información sobre compuestos intermetálicos.

En este anexo se estudia el sistema Fe-Mn-Si con ambas bases de datos con el fin de seleccionar aquella que proporcione los datos más precisos para este sistema de aleación en concreto.

El estudio se ha centrado en la búsqueda del punto de mínima temperatura de *liquidus* del sistema. Una vez encontrado, se compara la temperatura, la composición, las fases presentes y el tipo de reacción que predice ThermoCalc con cada una de las bases de datos, con las referencias bibliográficas disponibles.

Las líneas de intersección entre las superficies de *liquidus* del diagrama Fe-Mn-Si son las que se presentan en la Fig. A1-1. El punto de mínima temperatura de *liquidus*, y la reacción que tiene lugar a dicha temperatura están recogidos en la Tabla A1-1.

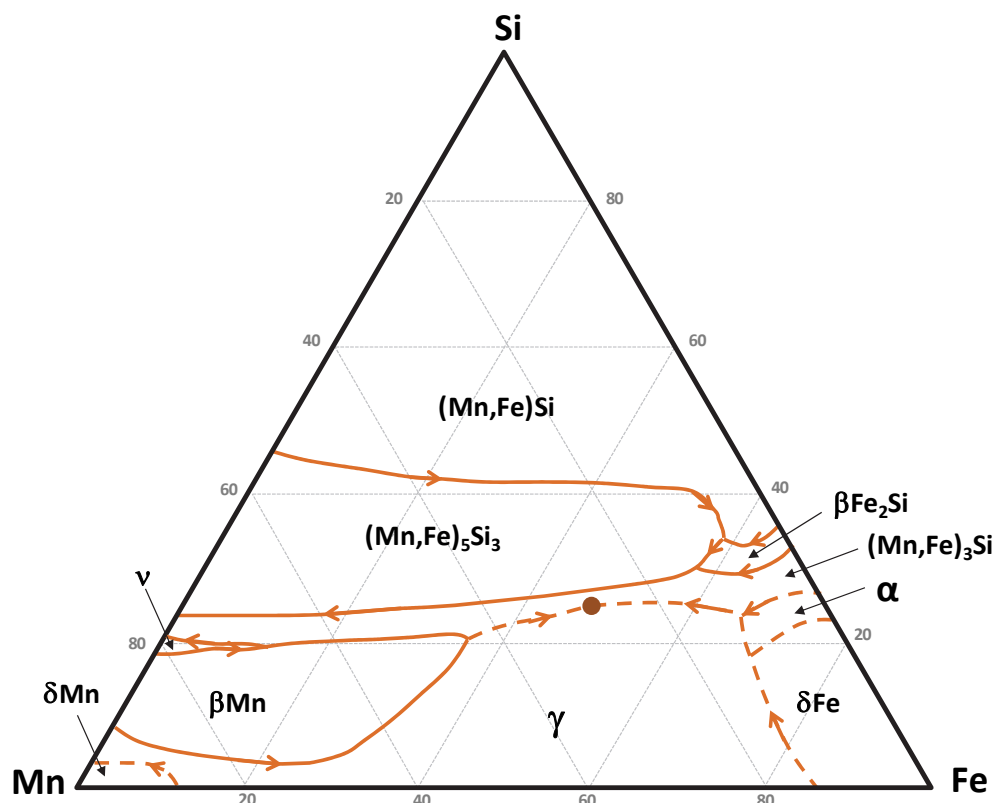


Fig. A1-1 Representación de las líneas de intersección entre las superficies de *liquidus* en el sistema Fe-Mn-Si. Escalas ejes %at.<sup>[4]</sup>

Tª	Reacción	Tipo de Reacción	Composición (%)	Ref.
1016°C	$L \rightarrow M_3Si + \gamma$	Eutéctico cuasi binario	55 Fe-31 Mn-14 Si	[4]

Tabla A1-1 Temperatura mínima de *liquidus* en el sistema Fe-Mn-Si.

## A1-1 Estudio del Sistema Fe-Mn-Si a partir de la base de datos TCFE5.

En la Fig. A1-2 se muestran las intersecciones entre las superficies de *liquidus* del sistema Fe-Mn-Si calculadas utilizando el software ThermoCalc con la base de datos TCFE5. La representación se realiza tanto en ejes Composición-Composición (C-C), como en ejes Composición-Temperatura (C-T). Esta última permite conocer las temperaturas mínimas de intersección entre las líneas univariantes de *liquidus*.

Una vez identificado el punto mínimo en todos los diagramas C-T, se comprueba que la temperatura y la composición del mínimo coinciden en todos los diagramas y se identifica dicho punto el diagrama C-C, lo que permite averiguar las fases presentes en el equilibrio.

Las características de la reacción que tiene lugar en el punto de mínima temperatura de *liquidus* indicado en la Fig. A1-2, se resumen en la Tabla A1-2.

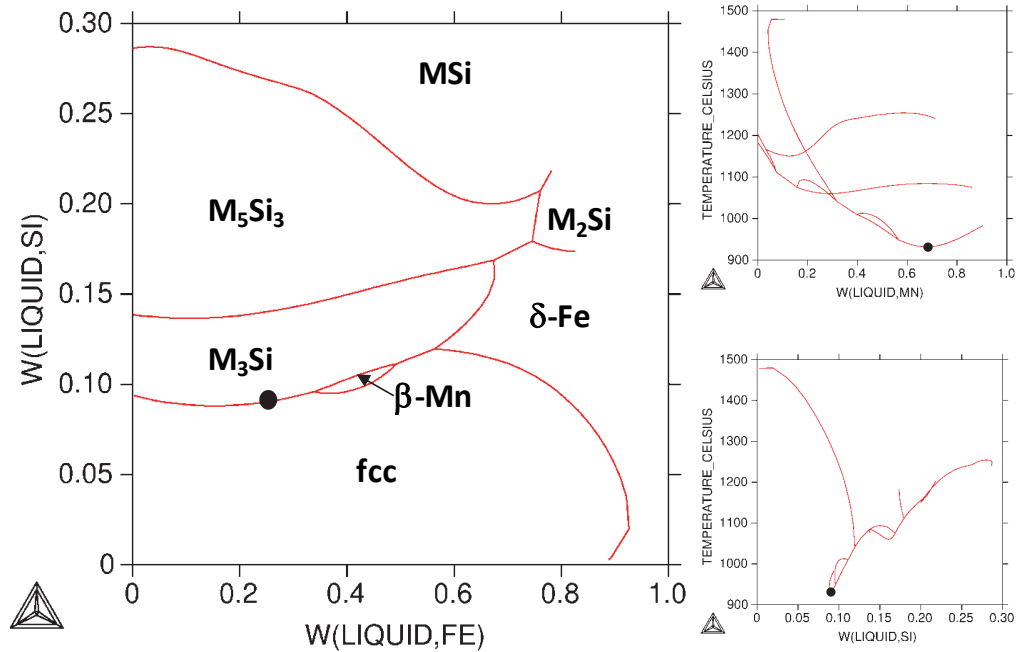


Fig. A1-2 Proyección de las líneas de intersección de las superficies de *liquidus* obtenida con ThermoCalc a partir de la base de datos TCFE5. Izq.: Proyección en ejes de composición. Dcha.: Proyección en ejes Composición-Temperatura.

T <sup>a</sup>	Reacción	Tipo de Reacción	Composición (%)
932°C	L→M <sub>3</sub> Si+γ	Eutéctico cuasi binario	23.3Fe-67.7Mn-9Si

Tabla A1-2 Temperatura mínima de *liquidus* en el sistema Fe-Mn-Si (base de datos TCFE5).

Se observa que la composición y temperatura del mínimo, de acuerdo con los cálculos obtenidos con la base de datos TCFE5 (Tabla A1-2), presentan discrepancia con los datos de la literatura (Tabla A1-1). A pesar de que el mecanismo de la reacción propuesta es el mismo, esta base de datos no predice de manera precisa la composición y temperatura del punto mínimo.

La razón de esta discrepancia puede ser el bajo contenido en Fe en el punto eutéctico (~55%), ya que el uso de la base de datos TCFE5 se recomienda para aleaciones con un contenido mínimo en Fe del 50%. Además, comparando en diagrama C-C de la Fig. A1-2 con el diagrama de la Fig. A1-1, se observa que ThermoCalc reproduce de manera aceptable las regiones que ocupan las distintas fases para aleaciones ricas en Fe, sin embargo, a medida que el contenido en Fe disminuye, la discrepancia entre ambos diagramas es cada vez mayor.

## A1-2 Estudio del Sistema Fe-Mn-Si a partir de la base de datos SSOL4.

El procedimiento utilizado para obtener la mínima temperatura de *liquidus* es el descrito en el apartado anterior. En la Fig. A1-3 se recogen los diagramas C-T, y el diagrama C-C, del sistema Fe-Mn-Si calculados con la base de datos SSOL4. Las características de la reacción que tiene lugar en el punto mínimo se resumen en la Tabla A1-3.

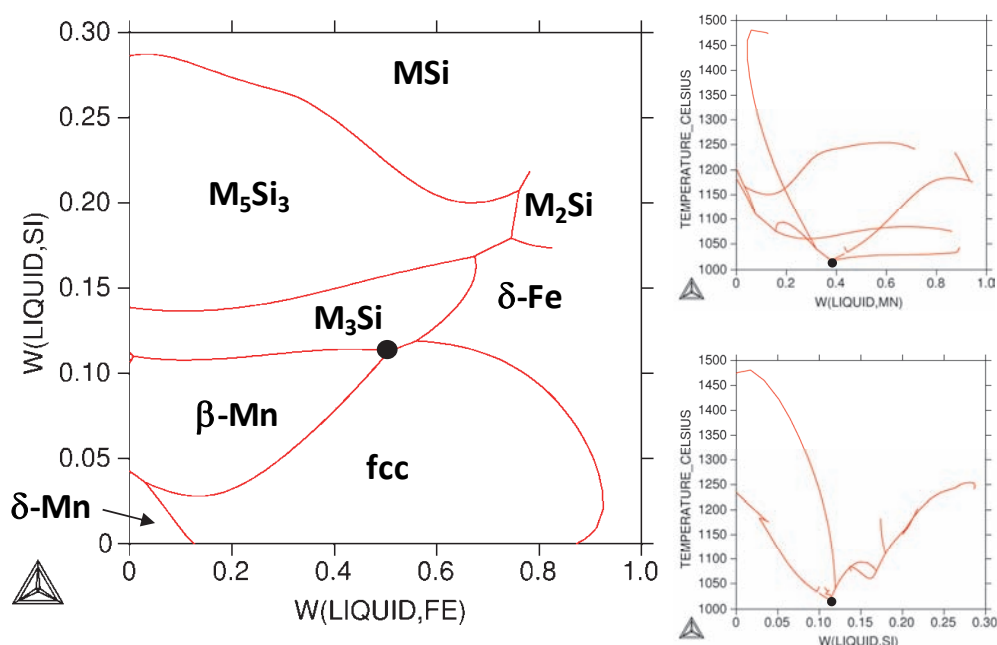


Fig. A1-3 Proyección de las líneas de intersección de las superficies de *liquidus* obtenida con ThermoCalc a partir de la base de datos SSOL4. Izq.: Proyección en ejes de composición. Dcha.: Proyección en ejes Composición-Temperatura.

T <sup>a</sup>	Reacción	Tipo de Reacción	Composición (%)
1016°C	$L \rightarrow M_3Si + \beta Mn + fcc$	Eutéctico ternario	50.7 Fe-38 Mn-11.3 Si

Tabla A1-3 Temperatura mínima de *liquidus* en el sistema Fe-Mn-Si (base de datos SSOL4).

A pesar de que la base de datos SSOL4 no predice la reacción adecuada en el mínimo, los valores de temperatura y composición de este punto (Tabla A1-3) son muy parecidos a los de la literatura (Tabla A1-1). Además, comparando el diagrama C-C de la Fig. A1-3 con el diagrama teórico de la Fig. A1-1, se observa que la base de datos SSOL4 predice de forma más precisa los campos que corresponden a las distintas fases.

Para el diseño de aleaciones, la precisión en la predicción de temperaturas y composiciones es muy importante, por lo que se ha decidido continuar el estudio utilizando la base de datos SSOL4.

### A1-3 Validación de la base de datos seleccionada.

En el Capítulo 4, se plantea el diseño de Aleaciones maestras, a partir de la búsqueda de puntos de mínima temperatura de *liquidus* en el sistema Fe-Mn-Si-C. La información acerca del sistema cuaternario se obtendrá de las simulaciones realizadas con el software ThermoCalc utilizando la base de datos SSOL4. Puesto que el método de cálculo que utiliza el software se basa en el conocimiento de sistemas simples y posterior extrapolación a sistemas más complejos, en la Tabla A1-4 se recogen los puntos de mínima temperatura de *liquidus* de todos los sistemas binarios y ternarios entre los componentes del sistema Fe-Mn-Si-C. Esta tabla proporciona información sobre los valores obtenidos con ThermoCalc utilizando la base de datos SSOL4, y los valores disponibles en la literatura.

Se observa que los valores obtenidos con la simulación son muy parecidos a los aceptados en la literatura más reciente. Aunque, en algunos casos, las fases presentes no coinciden, las temperaturas y las composiciones de los puntos mínimos se reproducen con suficiente precisión en los cálculos realizados por el software.

Sistema	Tmin	Reacción	Tipo	Composición (%)	Ref.
Binarios					
C-Fe	1153	$L \rightarrow fcc + C$	Eutético	95.7Fe-4.3C	[5, 6]
	1154	$L \rightarrow \gamma + C$	<i>Eutético</i>	<i>95.74Fe-4.26C</i>	
C-Mn	1231	$L \rightarrow fcc + bcc$	Eutético	99.76Mn-0.24C	[6, 7]
	1220	$L \rightarrow \gamma + Mn$	<i>Congruente</i>	<i>98.7Mn-1.3C</i>	
C-Si	1406	$L \rightarrow diam + SiC$	Eutético	Si-0.68C	-
	1414	$L \rightarrow C_{graf} + SiC$	<i>Eutético</i>	<i>99.5Si-0.5C</i>	[6, 8]
Fe-Mn	1234	$L \rightarrow bcc + fcc$	Eutético	13Fe-87Mn	-
	1237	$L \rightarrow \delta - Mn + \gamma$	<i>Eutético</i>	<i>12 Fe-88Mn</i>	[6, 9]
Fe-Si	1183	$L \rightarrow bcc + M_2Si$	Eutético	83Fe-17Si	-
	1200	$L \rightarrow \alpha_2 + \beta - Fe_2Si$	<i>Eutético</i>	<i>81Fe-19Si</i>	[10]
Mn-Si	1038	$L \rightarrow M_3Si + M_9Si_2$	Eutético	89Mn-11Si	-
	1040	$L \rightarrow \beta - Mn_3Si + \nu - Mn_4Si$	<i>Eutético</i>	<i>88Mn-12Si</i>	[11]
Ternarios					
C-Fe-Mn	1077	$L \rightarrow M_3C + fcc$	Eutético	64.6Fe-31.4Mn-4C	-
	1050	$L \rightarrow M_3C + \gamma$	<i>Eutético</i>	<i>67.4Fe-32.2Mn-4C</i>	[12]
C-Fe-Si	1150	$L \rightarrow SiC + M_2Si + bcc$	Eutético	82.8Fe-16.6Si-0.6C	-
	1170	$L \rightarrow \gamma + C_{graf}$	<i>Eutético</i>	<i>89.Fe-7.8Si-2.7C</i>	[13]
C-Mn-Si	1016	$L \rightarrow M_3Si + fcc + Fe_5Si_3$	Eutético	86.3Mn-12.4Si-1.3C	-
	-	-	-	-	-
Fe-Mn-Si	1016	$L \rightarrow M_3Si + \beta Mn + fcc$	Eutético	50.7Fe-38Mn-11.3Si	-
	<1020	$L \rightarrow M_3Si + \gamma$	<i>Eutético</i>	<i>55 Fe-31 Mn-14 Si</i>	[4]

Tabla A1-4 Puntos de mínima temperatura de *liquidus* calculados con la base de datos SSOL4. En cursiva se muestran los valores encontrados en la literatura.

## Bibliografía

1. Andersson, J.O., T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, *Calphad*, 2002. **26**(2): 273-312.
2. Lukas, H., S.G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics The Calphad Method*. 2007.
3. Miodownik, A.P., K.H.J. Buschow, W.C. Robert, C.F. Merton, I. Bernard, J.K. Edward, M. Subhash, and V. Patrick, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier: Oxford. 2001, p. 6851-6855.
4. MSIT®, M.S.I.T. and N. Lebrun, *Thermodynamic Properties · Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data · Iron Systems, Part 4*. Springer-Verlag. 2008.
5. (SGTE), S.G.T.E., P. Franke, and D. Neuschütz, *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*.
6. Massalski, T.B., *Binary Alloys Phase Diagrams*. 1986, Ohio: American Society for Metals.
7. (SGTE), S.G.T.E., P. Franke, and D. Neuschütz, *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*.
8. (SGTE), S.G.T.E., P. Franke, and D. Neuschütz, *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*.
9. (SGTE), S.G.T.E., P. Franke, and D. Neuschütz, *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*.
10. (SGTE), S.G.T.E., P. Franke, and D. Neuschütz, *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*.
11. (SGTE), S.G.T.E., P. Franke, and D. Neuschütz, *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*.
12. MSIT®, M.S.I.T. and V. Kuznetsov, *Thermodynamic Properties · Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data · Iron Systems, Part 2*. Springer-Verlag. 2008.
13. MSIT®, M.S.I.T. and N. Lebrun, *Thermodynamic Properties · Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data · Iron Systems, Part 2*. Springer-Verlag. 2008.



---

Anexo-2

Estudio de los Prototipos  
de Aleación Maestra

---

A-2





En este apartado se recoge el análisis microestructural realizado sobre los prototipos de aleación maestra. Se presentan una serie de fichas que incluyen:

- Composición del prototipo.
- Diagrama de fases para dicha composición (calculado con ThermoCalc y la base de datos SSOL<sub>4</sub>).
- Patrón de difracción de rayos X.
- Señal de DTA registrada en la etapa de calentamiento.
- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y electrónica.

A partir de la base de datos de difracción utilizada (fichas JCPDS<sup>1</sup>), únicamente ha sido posible identificar unívocamente las fases presentes en los difractogramas de los prototipos 1 y 2.

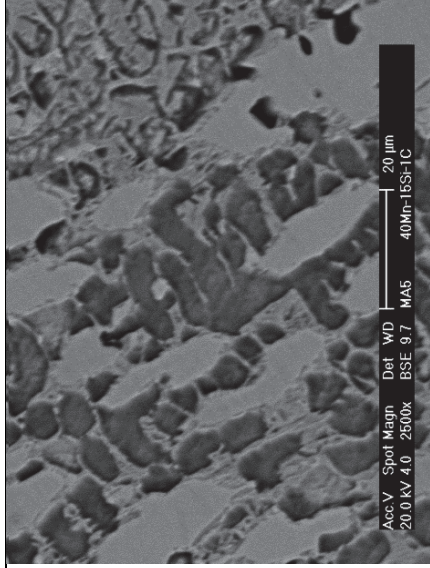
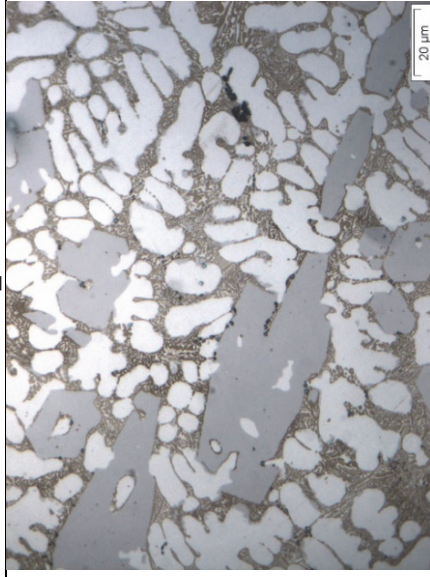
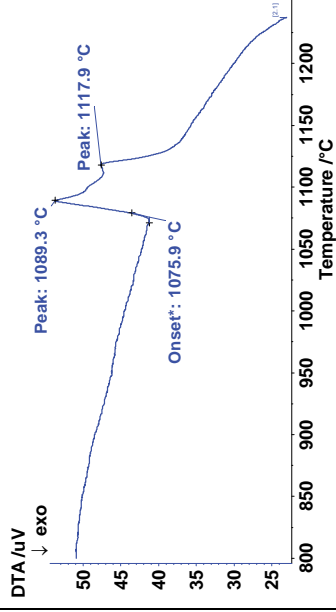
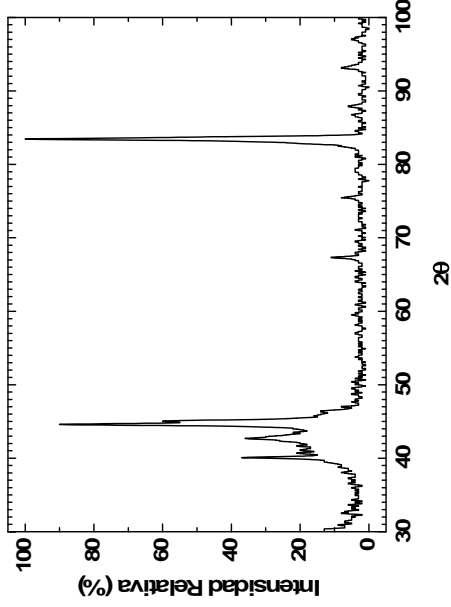
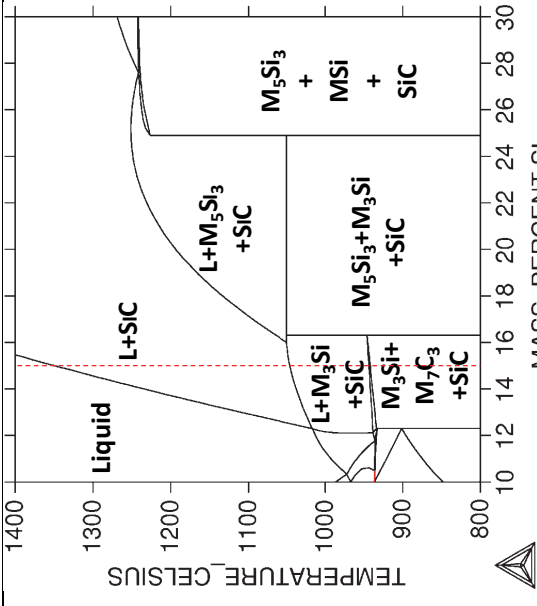
---

<sup>1</sup> JCPDS-International Centre for Diffraction Data and ICDD are registered in the U.S. Patent and Trademark Office.

Prototipo 1- Fe-40Mn-17Si			
			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Análisis Químico:</b> O: 0.03%, N: 0.01%.</li> <li>• <b>Microestructura BSE:</b> Fase contraste Claro+ Fase contraste Oscuro + Eutéctico.</li> <li>• <b>Análisis con sonda EDX:</b> Las fases de contraste claro y oscuro tienen una composición muy parecida. La fase de contraste claro tiene un contenido ligeramente superior de Si.</li> <li>• <b>DRX:</b> Se identifican los picos correspondientes a los intermetálicos <b>M<sub>3</sub>Si</b> (Fe<sub>3</sub>Si) y <b>M<sub>5</sub>Si<sub>3</sub></b> (Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> y Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>).</li> </ul>

<h1>Prototipo 2- Fe-40Mn-20Si</h1>	
<p>TEMPERATURE °CELSIUS</p> <p>MASS PERCENT SI</p>	<p>Intensidad Relativa (%)</p> <p>2θ</p> <p>● <math>Fe_3Si</math> ■ <math>Mn_5Si_3</math> ▲ <math>Fe_5Si_3</math></p>
<p>DTA/μV</p> <p>Peak: 1145.8 °C</p> <p>Onset*: 1128.0 °C</p> <p>Temperature °C</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Análisis Químico:</b> O: 0.02%, N: 0.01%.</li><li>• <b>Microestructura BSE:</b> Fase contraste Claro+ Fase contraste Oscuro + Eutéctico.</li><li>• <b>Análisis con sonda EDX:</b> Las fases de contraste claro y oscuro tienen una composición muy parecida. La fase de contraste claro tiene un contenido ligeramente superior de Si.</li><li>• <b>DRX:</b> Se identifican los picos correspondientes a los intermetálicos <math>M_3Si</math> (<math>Fe_3Si</math>) y <math>M_5Si_3</math> (<math>Fe_5Si_3</math> y <math>Mn_5Si_3</math>).</li></ul>

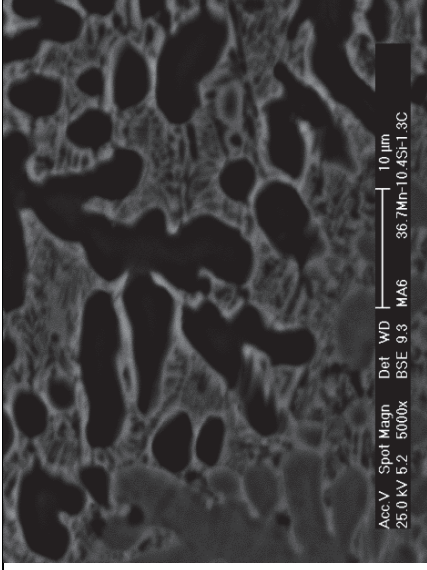
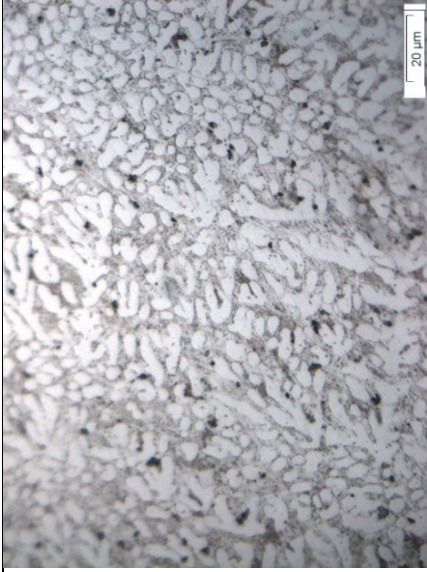
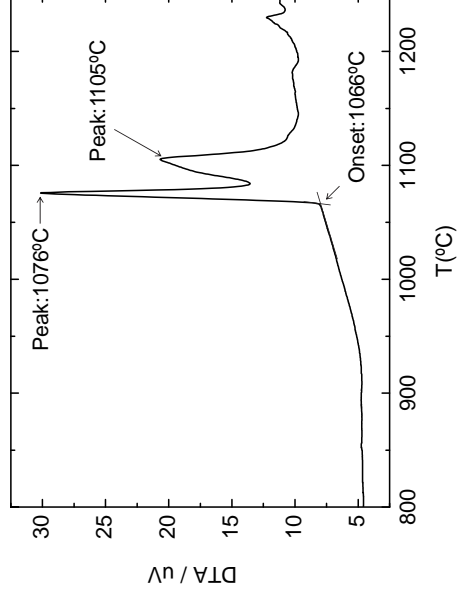
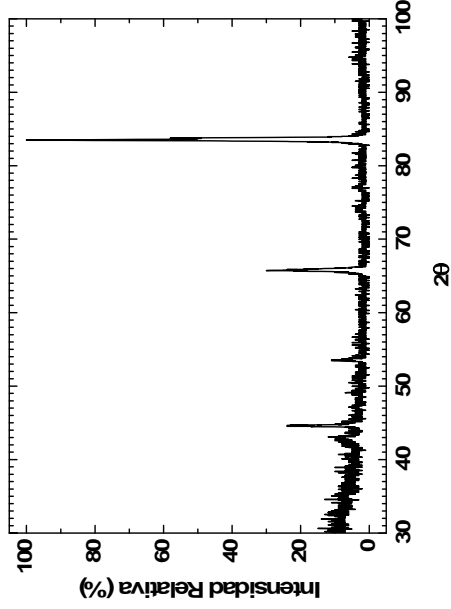
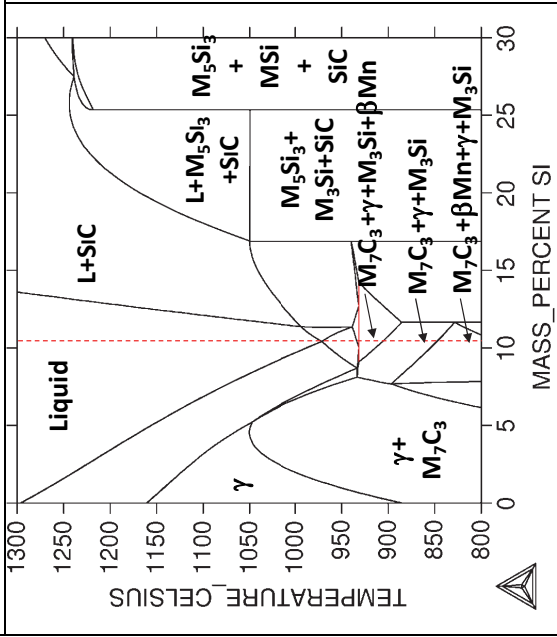
# Prototipo 3- Fe-40Mn-15Si-1C



- **Análisis Químico:** O: 0.02%, N: 0.03%.
- **Microestructura BSE:** Fase contraste Claro+ Fase contraste Oscuro + Eutético.
- **Análisis con sonda EDX:** La fase de contraste claro tiene un contenido de Mn ligeramente superior.
- **DRX:** Se identifican picos que podrían corresponder a intermetálicos del tipo **M<sub>3</sub>Si** y **M<sub>5</sub>Si** ó a carburos del tipo **M<sub>3</sub>C** y **M<sub>7</sub>C** pero no es posible determinar con precisión las fases presentes.

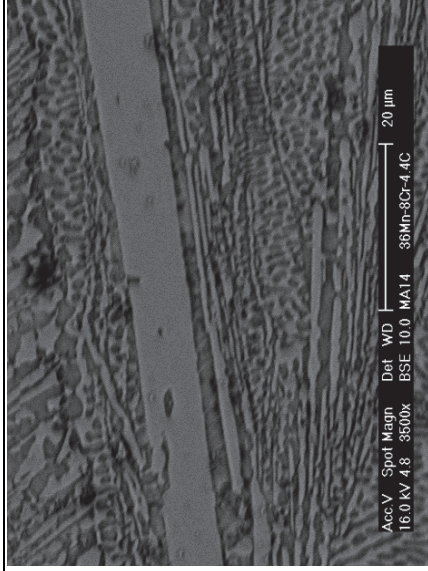
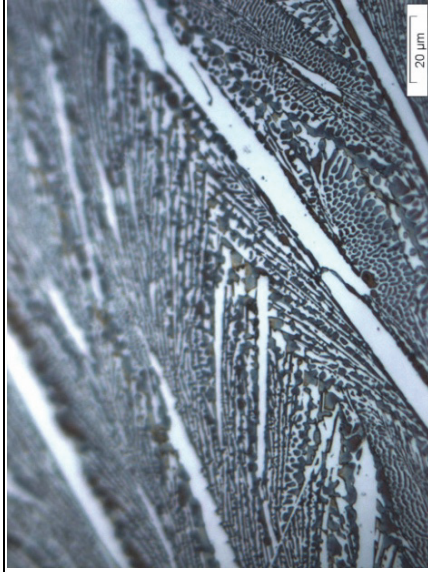
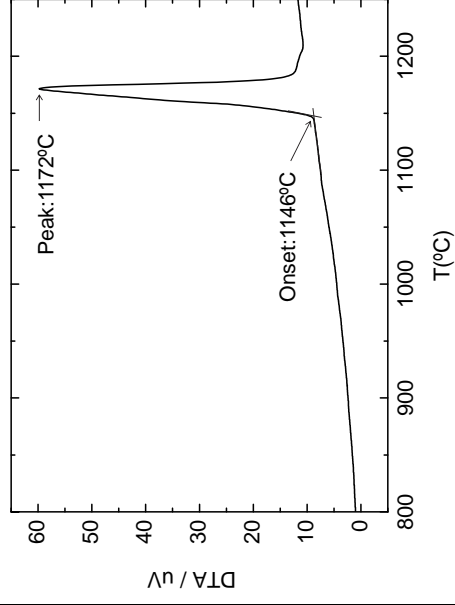
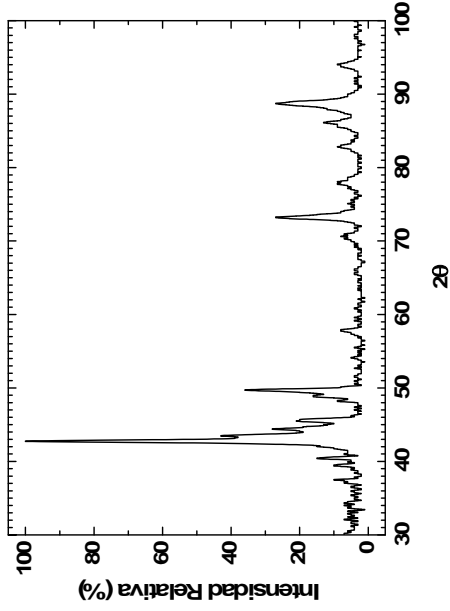
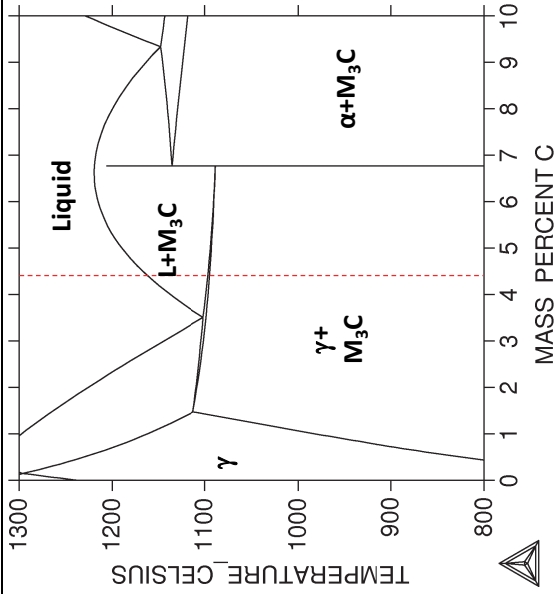


# Prototipo 4- Fe-36.7Mn-10.4Si-1.3C



- **Análisis Químico:** O: 0.03%, Ni: 0.05%.
- **Microestructura:** Fase contraste Oscuro+ Fase contraste Grisáceo + Eutéctico.
- **Análisis con sonda EDX:** La fase de contraste grisáceo tiene un contenido de Mn ligeramente superior.

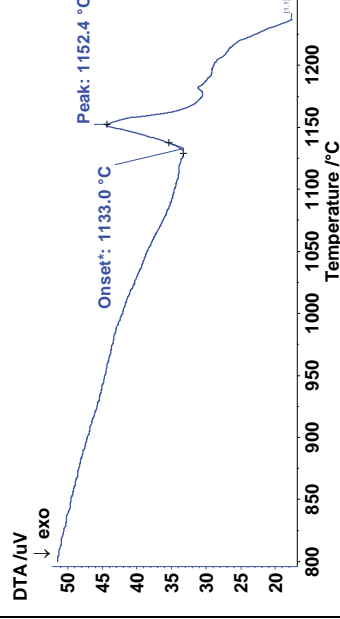
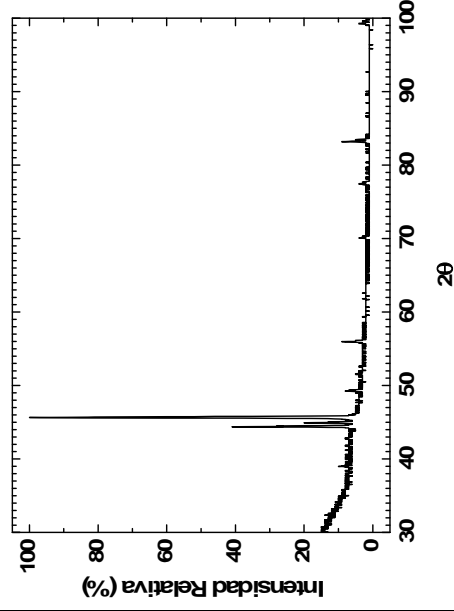
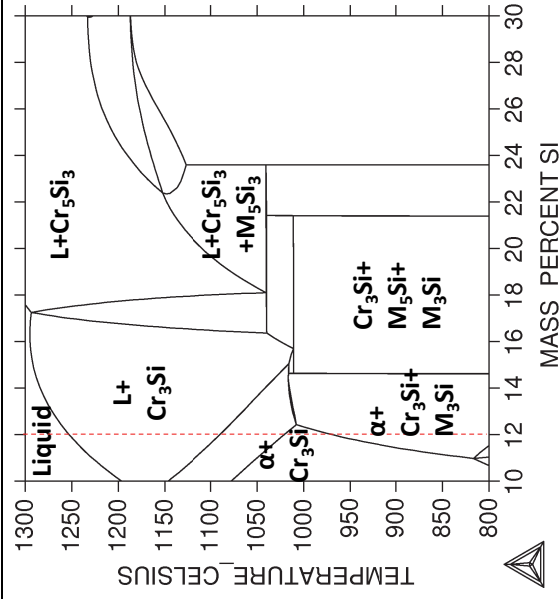
Prototipo 5- Fe-36Mn-8Cr-4.4C



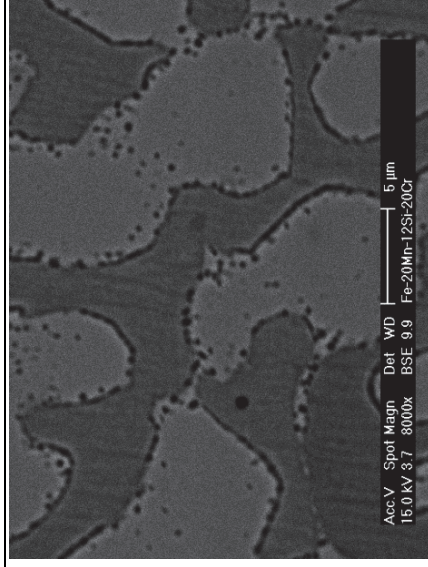
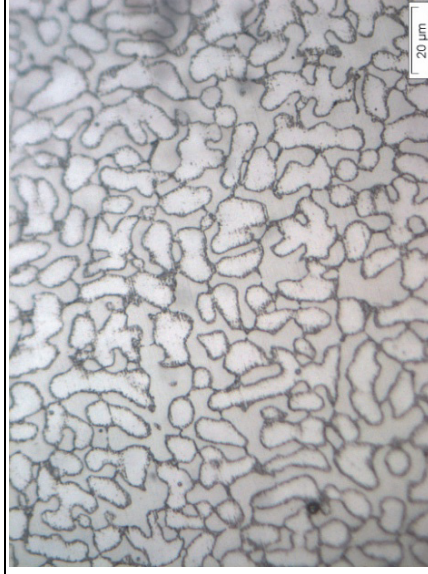
- **Análisis Químico:** O: 0.02 %, N: 0.03 %.
- **Microestructura:** Fase contraste Claro + Eutéctico.



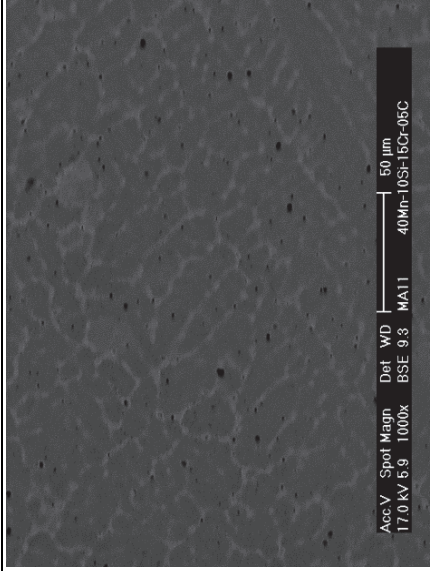
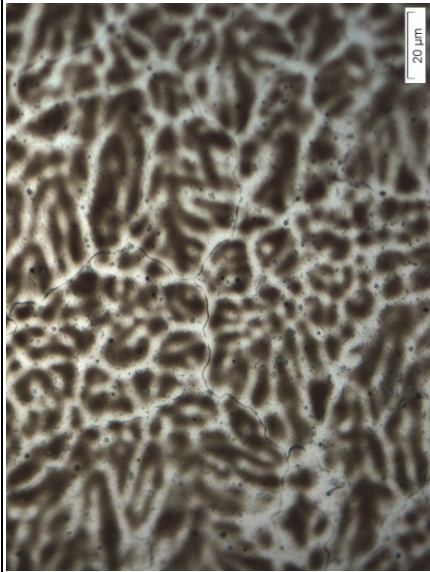
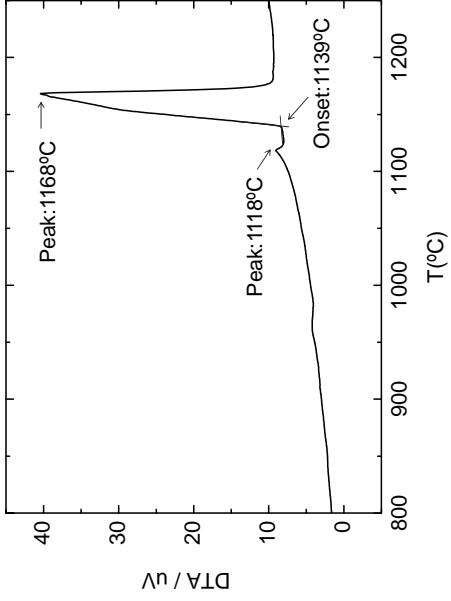
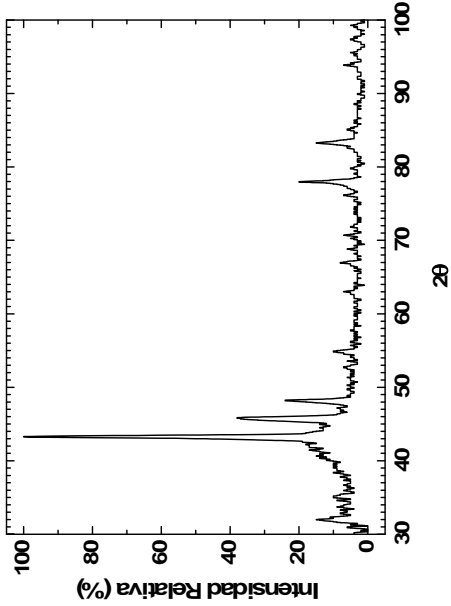
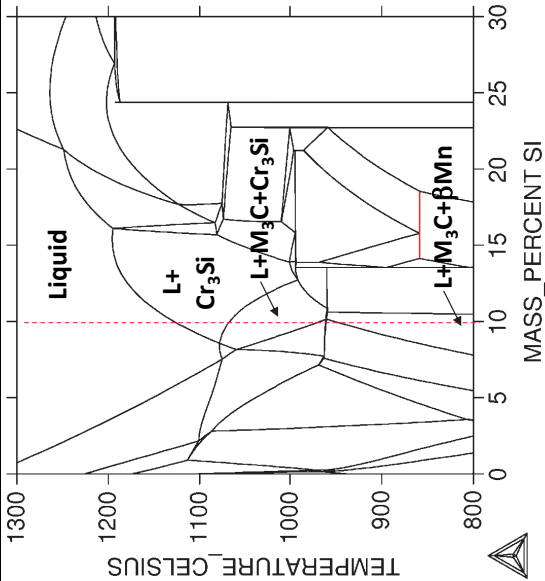
### Prototipo 6- Fe-20Mn-12Si-20Cr



- **Análisis Químico:** O: 0.02%, N: 0.05%.
- **Microestructura BSE:** Fase contraste Claro+ Fase contraste Oscuro.
- **Análisis con sonda EDX:** La fase de contraste claro tiene un mayor contenido en Cr.
- **DRX:** Se identifican picos que podrían corresponder a intermetálicos del tipo **M<sub>5</sub>Si**.

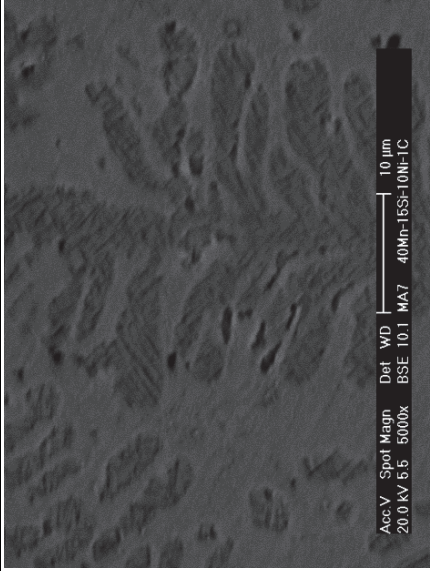
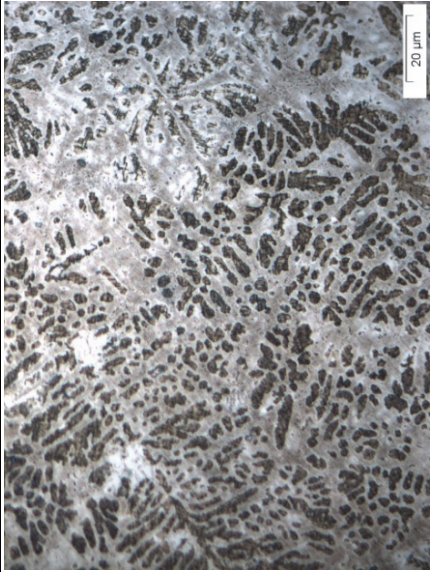
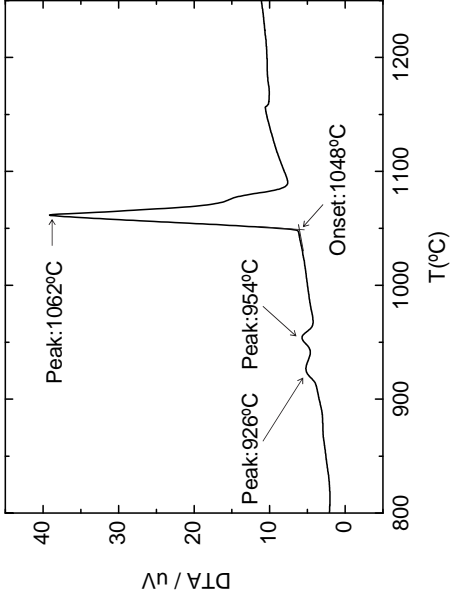
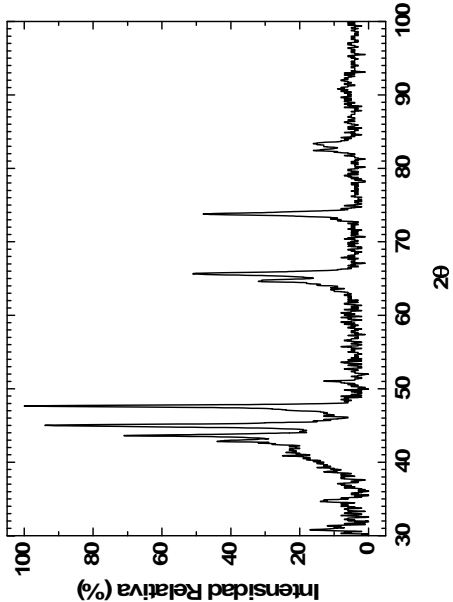
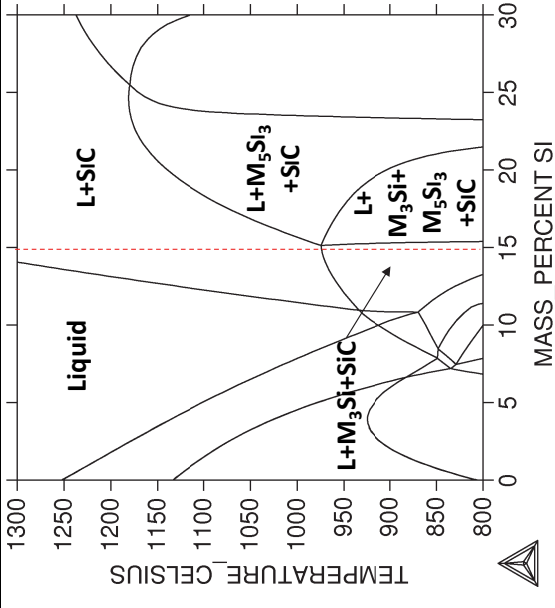


Prototipo 7- Fe-40Mn-10Si-15Cr-0.5C



- **Análisis Químico:** O: 0.12%, N: 1.2%.
- **Microestructura:** Fase contraste Claro + Eutéctico.

# Prototipo 8- Fe-40Mn-15Si-10Ni-1C



- **Análisis Químico:** O: 0.03%, N: 0.03%.
- **Microestructura BSE:** Fase contraste Claro+ Fase contraste Oscuro.
- **Análisis con sonda EDX:** La fase de contraste claro tiene un contenido de Mn ligeramente superior.
- **DRX:** Se identifican picos que podrían corresponder a intermetálicos del tipo **M<sub>3</sub>Si** y **M<sub>5</sub>Si** ó a carburos del tipo **M<sub>3</sub>C** y **M<sub>7</sub>C** pero no es posible determinar con precisión las fases presentes.



# A-3

## Anexo-3

### Estudios de Mojado e

### Infiltración en el Sistema Fe-Cu-(C)

A3-1 Estudios de Mojado.....	197
A3-2 Estudios de Infiltración.....	199
Bibliografía.....	202



Como base para los estudios de mojado e infiltración de las fases líquidas formadas con los prototipos de aleación maestra (que se presentan en el Capítulo 4), se ha realizado un estudio preliminar del sistema Fe-(C)-Cu. En este estudio se analiza:

- El efecto del tipo de atmósfera utilizada en el ensayo: inerte (Ar) ó reductora ( $N_2-10H_2$ ).
- La influencia de la presencia de carbono en el sustrato de hierro sobre las características de mojado e infiltración del cobre líquido.

Las características de los sustratos utilizados en estos estudios se encuentran en la Tabla A3-1. El equipo utilizado y el procedimiento empleado para realizar los ensayos se describen en el Capítulo 3.

	Composición	Material
Mojado	Fe	Fe metálico grado EFP (Cometal S.A.)
	Fe-0.5C	Acero de colada UNE F1150
Infiltración	Fe	Polvo de hierro atomizado en agua ( $\rho=7.4 \text{ g/cm}^3$ , Porosidad abierta 4%) (grado ASC100.29 Höganäs)
	Fe-0.6C	Grafito UF <sub>4</sub> ( $\rho=7.2 \text{ g/cm}^3$ , Porosidad abierta 8%)
	Fe-1.2C	Compactación 850MPa ( $\rho=7.3 \text{ g/cm}^3$ , Porosidad abierta 5%)

Tabla A3-1 Materiales utilizados en los ensayos de mojado e infiltración en el sistema Fe-(C)-Cu.

### A3-1 Estudios de Mojado.

En la Fig. A3-1 se representa la evolución del mojado en sustratos de Fe y Fe-C bajo atmósfera de  $N_2-10H_2$ . Se observa que los valores del ángulo de contacto medidos son muy bajos ( $<20^\circ$ ), lo que indica un buen mojado del Cu líquido sobre los sustratos de Fe como se aprecia en la imagen obtenida por metalografía de la sección de las muestras gota-sustrato (Fig. A3-2).

En el sustrato de Fe el ángulo de mojado evoluciona desde  $20^\circ$  hasta aproximadamente  $0^\circ$  en unos 60 segundos. Cuando se utiliza un sustrato de Fe-0.5C el mojado mejora ligeramente y presenta un valor inicial de solo  $10^\circ$  que evoluciona rápidamente hasta cerca de  $0^\circ$ . En ambos tipos de sustratos se obtiene finalmente un mojado total de la superficie.

Por el contrario, en atmósfera de Ar el Cu líquido no moja las superficies de Fe (Fig. A3-3 y Fig. A3-4). El ángulo de mojado está en torno a los  $120^\circ$ , y no se produce una evolución hacia valores menores tras la formación de la gota. Sin embargo cuando se utiliza el sustrato de Fe-0.5C el comportamiento cambia radicalmente y pasan a obtenerse ángulos considerablemente bajos. En los sustratos Fe-0.5C, el ángulo de contacto evoluciona de  $30^\circ$  a  $10^\circ$ , de nuevo en los primeros 60s.



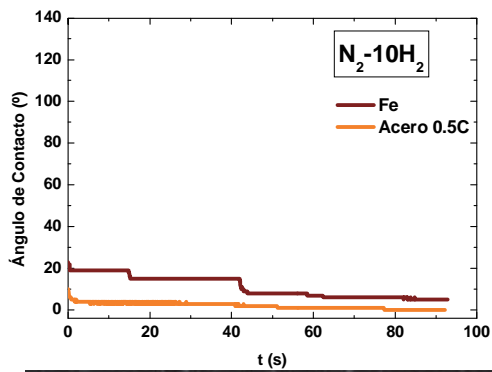
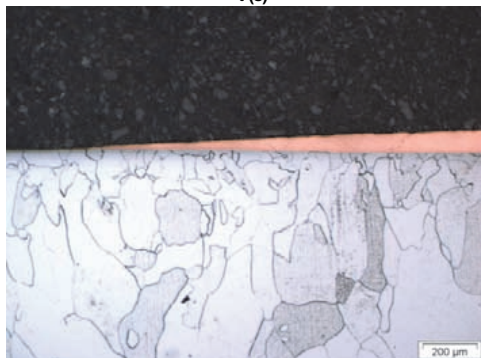


Fig. A3-1. Evolución del ángulo de mojado desde la formación de la gota de Cu-líquido sobre sustratos de Fe ó de Fe-0.5C en atmósfera de  $N_2-10H_2$ .



Sustrato Fe



Substrato Fe-0.5C

Fig. A3-2. Metalografía de la sección cruzada de las probetas de los ensayos de mojado en atmósfera de  $N_2-10H_2$ : Substrato de Fe (izq.) y de Fe-0.5C (dcha.).

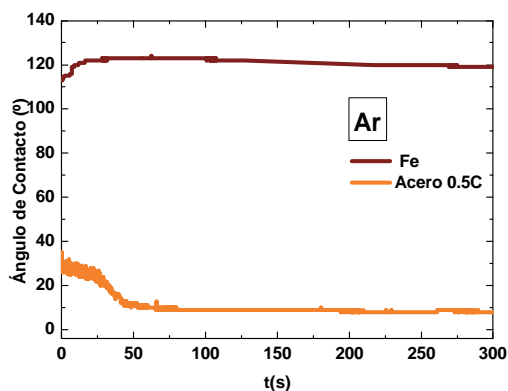
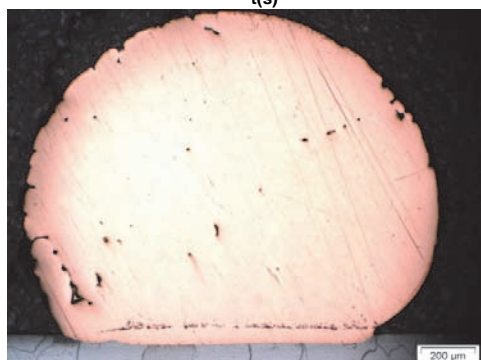


Fig. A3-3. Evolución del ángulo de mojado desde la formación de la gota de Cu-líquido sobre sustratos de Fe ó de Fe-0.5C en atmósfera de Ar.



Sustrato Fe



Substrato Fe-0.5C

Fig. A3-4. Metalografía de la sección cruzada de las probetas de los ensayos de mojado en atmósfera de Ar: Substrato de Fe (izq.) y de Fe-0.5C (dcha.).



Los diferentes comportamientos observados al cambiar el tipo de atmósfera se deben al carácter reductor ó inerte de las mismas. En una atmósfera inerte (cómo el Ar), el único agente reductor disponible es, en caso de haberlo, el carbono presente en el sustrato. Por tanto la reducción del óxido de Fe superficial se producirá a temperaturas en torno a los 700°C, a las que la reducción carbotérmica comienza a ser viable. En atmósfera de H<sub>2</sub>, la reducción comienza en torno a los 400°C por reacción del óxido de Fe con el H<sub>2</sub> de la atmósfera para formar H<sub>2</sub>O y, en presencia de carbono, continuará al alcanzar los 700°C por la reducción carbotérmica <sup>[1, 2]</sup>.

La superficie de los sustratos ensayados en atmósfera de H<sub>2</sub> estará por tanto previsiblemente más limpia de óxidos, lo que favorecería el mojado con Cu líquido. Esta idea se confirma al comparar los sustratos con y sin carbono. Si se utiliza una atmósfera de Ar, en ausencia de carbono, ninguna de las reacciones de reducción es posible, y esto dará lugar a un comportamiento de no mojado ya que el cobre líquido está en contacto con el óxido de hierro. La presencia de carbono en los sustratos de acero ensayados en atmosfera de Ar mejora de manera importante el mojado ya que hace posible la reducción carbotérmica de los óxidos presentes en la superficie.

En N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>, incluso en ausencia de carbono, la reducción es posible mediante reacción con el H<sub>2</sub>. El comportamiento de mojado mejora solo ligeramente al introducir carbono, debido a un mayor grado de reducción de los óxidos por el mecanismo de reducción carbotérmica.

### A3-2 Estudios de Infiltración.

En la Fig. A3-5 se representa (a partir de la medida de la altura de la gota normalizada) la velocidad de infiltración del cobre líquido en tres sustratos porosos de hierro con diferentes contenidos de carbono. En todos los ensayos realizados, el Cu líquido se ha infiltrado completamente en la red de poros del Fe, y las diferencias debidas a la presencia de carbono influyen fundamentalmente en la cinética del proceso de infiltración.

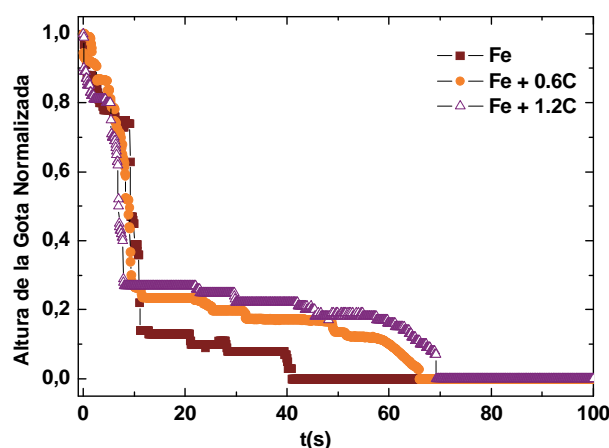


Fig. A3-5. Ensayos de Infiltración: Evolución de la altura de la gota de Cu sobre sustratos porosos de Fe, Fe-0.6C y Fe-1.2C.

La infiltración del líquido es muy rápida durante los 10 segundos siguientes a la formación de la gota. A continuación, la infiltración se detiene momentáneamente para después continuar a una velocidad considerablemente más baja. Este cambio en la pendiente de la curva de infiltración se adelanta a medida que aumenta el contenido de carbono en el sustrato. Además, el tiempo necesario para que la gota se infiltre completamente también aumenta con el contenido en carbono, pasando de 40s en el sustrato de Fe a 70s en el sustrato de mayor contenido en carbono.

#### ENSAYOS DE INFILTRACIÓN

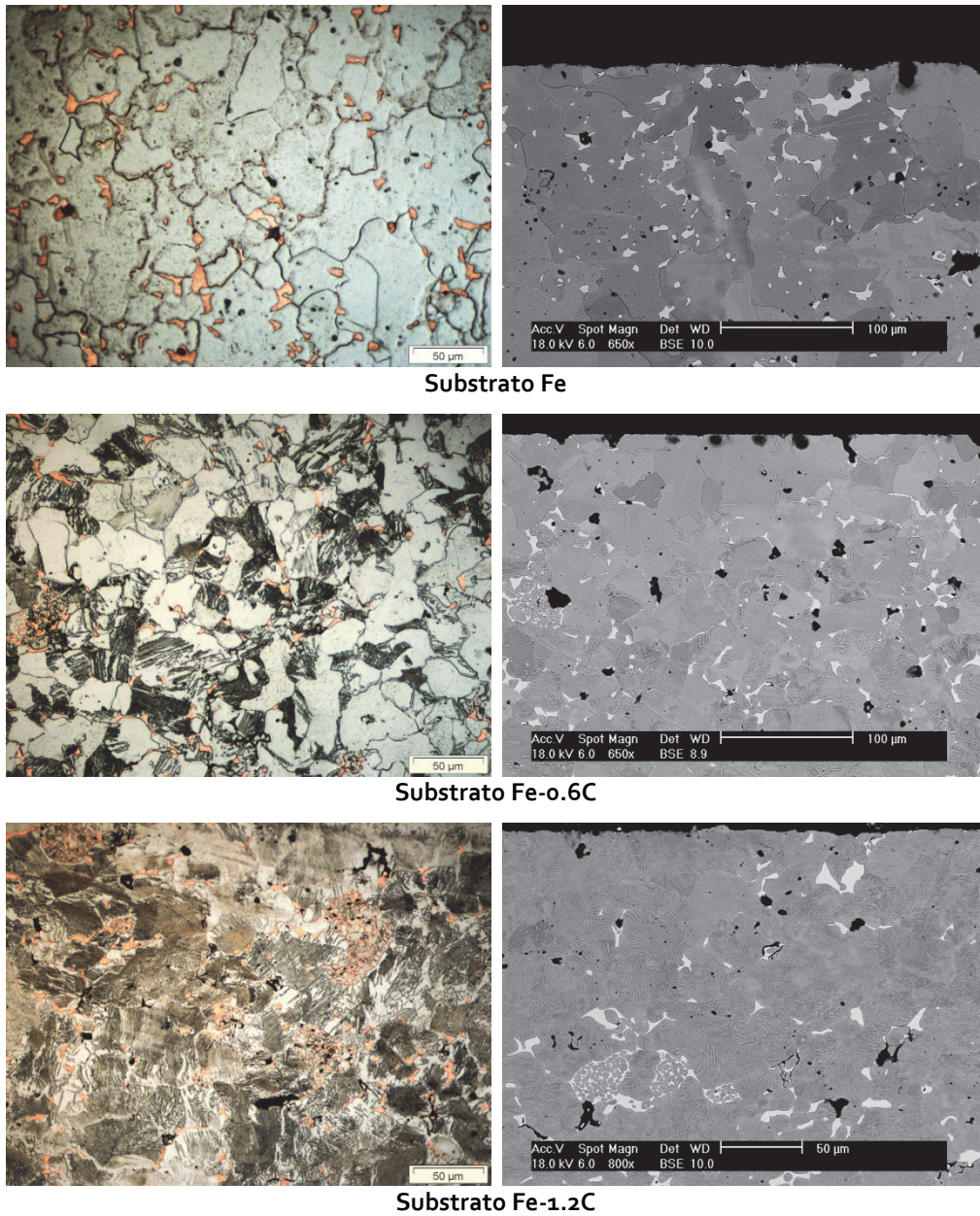


Fig. A3-6. Metalografía de la sección cruzada de las probetas de los ensayos de infiltración en compactos en verde de Fe, Fe-0.6C y Fe-1.2C.



Las imágenes obtenidas mediante microscopía en la sección de las muestras infiltradas se muestran en la Fig. A3-6. Se observa que, cuando no se añade carbono, el líquido se encuentra principalmente aislado en el interior de la porosidad. Sin embargo en los substratos que contienen carbono el Cu parece estar distribuido más homogéneamente en el compacto.

La mejor distribución de la fase líquida en los compactos que contienen carbono se debe fundamentalmente a la mejora del mojado. Un líquido que moja a las partículas de hierro tenderá a ocupar la configuración de menor energía, lo que, en principio, le hará fluir hacia los poros más pequeños. Esta es la situación observada en los substratos infiltrados que contienen carbono. Además, el ángulo diedro, responsable de la penetración en borde de grano, mejora en general al disminuir el ángulo de contacto. Por tanto, en presencia de carbono, la penetración del cobre líquido en el borde de grano de las partículas de hierro podría estar favorecida.

La Fig. A3-7 muestra un detalle de las áreas en las que el Cu líquido ha penetrado en borde de grano del hierro y ha comenzado a disolverlo. Estas áreas se detectan con más frecuencia a medida que aumenta el contenido de carbono en el substrato, lo que indica que la penetración en borde de grano y la disolución del Fe en el Cu líquido están favorecidas por la presencia de carbono en la red del Fe.

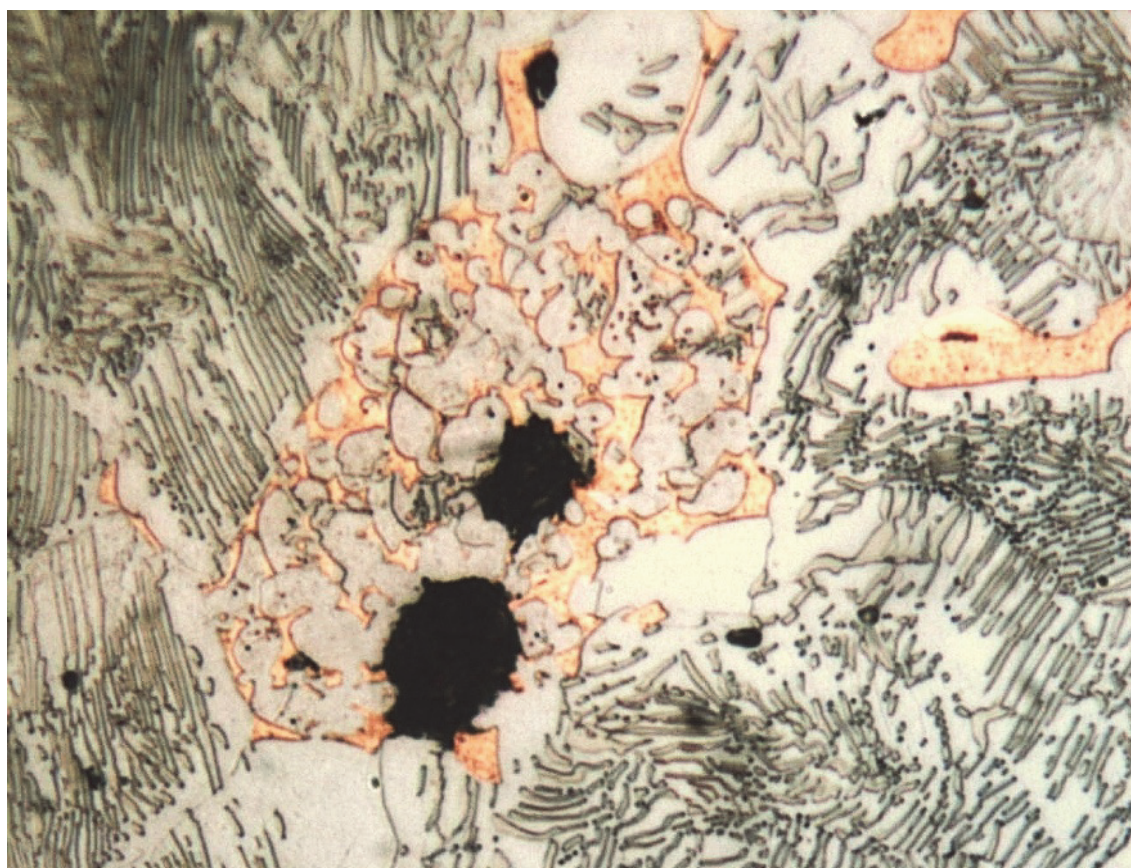


Fig. A3-7. Detalle de la penetración en borde de grano en las probetas infiltradas de Fe-1.2C.

La capacidad del Cu líquido para disolver Fe puede estudiarse a partir de la esquina rica en Cu del diagrama de fases Fe-Cu. Utilizando el software ThermoCalc se han calculado los diagramas de fases de los sistemas Fe-Cu y Fe-1.2C-Cu (Fig. A3-7). En el sistema Fe-C-Cu, la esquina rica en Cu solo está definida para el sistema estable (con C grafito).

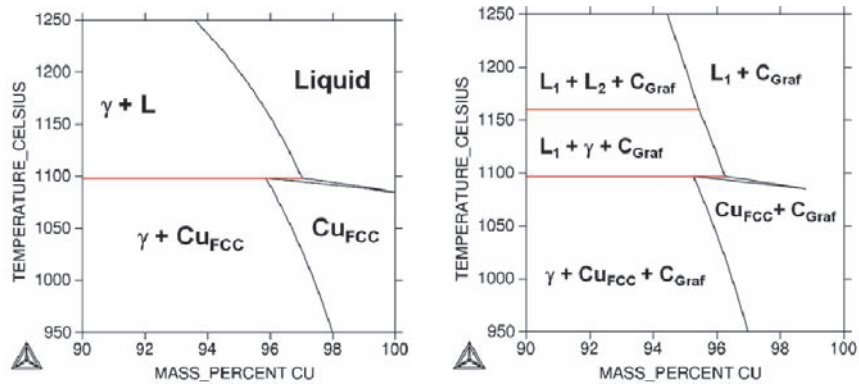


Fig. A3-8. Detalle de la esquina rica en Cu del diagrama de fases Fe-Cu-C, sin carbono (izq.), 1.2% en peso de C (dcha.).

Si se considera que el Cu líquido está a una temperatura de 1100°C, según los diagramas de la Fig. A3-8, en presencia de carbono el líquido disolvería un 1% más de hierro. Al estar los fenómenos de disolución más pronunciados cuando se utilizan substratos con carbono la velocidad de infiltración puede disminuir como consecuencia de la disminución de la fluidez del líquido al aumentar la cantidad de hierro disuelto.

## Bibliografía

1. Danninger, H. and C. Gierl, Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): 49-55.
2. Danninger, H. and C. Gierl, Science of Sintering, 2008. **40**(1): 33-46.

---

# Summary

---

1)	<b>Introduction.</b>	<b>205</b>
2)	<b>Objectives.</b>	<b>207</b>
3)	<b>Materials and Experimental Procedure.</b>	<b>208</b>
3.1	<b>Materials.</b>	<b>209</b>
3.1.1	Master Alloys: Design and Processing.	209
3.1.2	Base Powders and Additives.	211
3.2	<b>Processing of sintered steels modified with master alloy additions.</b>	<b>211</b>
3.3	<b>Main Characterization Techniques.</b>	<b>212</b>
3.3.1	Wetting and Infiltration experiments.	212
3.3.2	Thermal Analyses.	214
3.3.3	X Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).	216
3.3.4	Microscopy.	217
3.3.5	Physical and Mechanical Properties.	217
4)	<b>Main Results.</b>	<b>218</b>
4.1	<b>Master Alloy Design.</b>	<b>218</b>
4.1.1	ThermoCalc Calculations.	218
4.1.2	Selection of Candidates	221
4.1.3	Studies with Prototypes.	223
4.1.4	Selection of the compositions to be atomized.	231
4.2	<b>Liquid Phase Formation during sintering.</b>	<b>232</b>
4.2.1	Melting of the Mater alloy during the sintering process.	232
4.2.2	Effect of liquid phase formation on dimensional stability.	237
4.3	<b>Oxidation/Reduction processes during sintering.</b>	<b>241</b>
4.3.1	Oxides in the Master Alloy powder.	241
4.3.2	Effect of adding master alloy to a base powder.	246
4.3.3	Effect of the sintering atmosphere.	248
4.3.4	Evolution of the oxides in the early stages of sintering.	251
4.3.5	Oxides present in the sintered steel.	257
4.4	<b>Properties of steels modified with Master Alloys.</b>	<b>270</b>
4.4.1	Microstructure.	271
4.4.2	Physical Properties.	275
4.4.3	Mechanical Properties.	278
4.4.4	Comparison with commercially available steels.	280
5)	<b>Conclusions.</b>	<b>282</b>
6)	<b>Suggestions for future work.</b>	<b>284</b>
7)	<b>References.</b>	<b>285</b>

---



## 1) Introduction.

Competitive positioning of sintered steels in the market is necessarily linked with a lower-cost production combined with the achievement of a high level of properties. However, the volatility in prices of the most common alloying elements (Cu, Ni, Mo), together with recent regulations limiting the use of Ni <sup>[1]</sup> and with the environmental problems related with Cu, demand the research of new alloying alternatives.

The issue of finding new alloying options for sintered steels was already put on the table in the early seventies and, since then, numerous investigations have followed this line. One of the main technological challenges encountered is the fact that, most of the elements potentially able to improve steel properties, possess also a high affinity for oxygen (such as Cr, Mn, Si, V). This is not a limitation when manufacturing wrought steels. However, in powder metallurgy, where the alloying elements are added in the form of powder particles with a high specific surface area available for oxidation, it is definitively critical.

The oxidation can be prevented, to some extent, by introducing high oxygen affinity elements in combination with other alloying elements with lower affinity for oxygen. This is, for instance, the case of ferroalloys. Early attempts in this line considered the use of simple carbides (like  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) which provided very promising results <sup>[2, 3]</sup>. The high thermal stability of carbides proved to be efficient for protecting the elements against oxidation during the heating stage.

Successful results obtained using simple carbides lead to the study of more complex systems that could provide further improvements in properties. Introduction of relatively high amounts of alloying elements in the form of complex carbides named MCM (Mn, Cr, Mo) and MVM (Mn, V, Mo) gave birth to the Master Alloy concept <sup>[3-7]</sup>.

The compositions of these master alloys were Fe-20Mn-20Cr-20Mo-7C (MCM) and Fe-20Mn-20V-20Mo-5C (MVM). Their microstructure mainly consisted of different complex carbides with certain amounts of metallic phases <sup>[7]</sup>. The higher the amount of carbides the better protection against oxidation achieved. However, dissolution of these carbides usually required very high sintering temperatures, and therefore homogenization of alloying elements was somehow limited <sup>[8, 9]</sup>. Nevertheless after sintering at 1280°C under dissociated ammonia, ultimate tensile strength (UTS) of 560MPa combined with deformations around 3%w. was obtained by mixing only 2w.%MCM with plain iron powder and 0.6%w. graphite, which means, with only 1.2w.% of alloying elements. By the use of thermal treatments ultimate tensile strength could be increased to 1400MPa or even 1950MPa (with sinter-forging) while keeping deformations of 2 and 9% respectively <sup>[7]</sup>.

Master alloys based on complex carbides were effectively used in the seventies in high loaded PM parts production and they were eventually abandoned by the nineties due to the excessive tool wear caused by the hard carbide particles <sup>[10]</sup>.

Even so, the achievements made in the course of MCM and MVM investigations laid the foundations for further research in the master alloy field.

In the last years, increasing interest has been developed specially in Mn sintered steels, and some of the most promising solutions come by the use of master alloys. Finely grounded ferroalloys patented by *Stackpole Ltd* in Canada are successfully exploited since the late nineties for the production of high strength sintered steels<sup>[11, 12]</sup>. In 2006, *IPS Steel Powders* presented a newly developed iron base master alloy containing Cr and Mn which is produced by kerosene atomization<sup>[13]</sup>. Kerosene prevents oxidation during the atomization process and causes carbon pick-up in the surface of the master alloy particles that lead to the formation of a thin carbon layer which prevents Mn and Cr from oxidation. However, to promote Mn and Cr diffusion, high sintering temperatures are required, and even after high temperature sintering the core of the base particles remains unalloyed, making necessary the use of prealloyed powders as base powder.

Nowadays, one of the most promising developments is a gas atomized Fe-Mn-C master alloy, presenting high carbon content and designed to form a liquid phase during sintering<sup>[14, 15]</sup>. Thermodynamic calculations performed with a software tool allowed to identify the composition Fe-35Mn-4.4C (w.%), which melts at approximately 1077°C and, due to the limited Mn content, prevents to some extent Mn losses in the surface by evaporation. Besides, although the vapor pressure of Mn is reduced, there is still some sublimation that allows Mn redistribution over the iron base particles. Furthermore, the high carbon content provides an effective self-protection against oxidation. Steels containing this master alloy sintered at low temperatures present UTS values around 740MPa with deformations up to 4.8 %.

Further improvement in properties can be expected from the combination of Mn and Si. Both elements present a high potential for increasing the steel strength, and moreover, their combination provides the possibility of controlling as well dimensional stability. The first studies on the Fe-Mn-Si system were carried out by *Klein et al.*<sup>[16-20]</sup> who presented the optimum combinations of Mn, Si that could maximize mechanical properties while maintaining dimensional control. According to the authors, the necessary amount of Mn to compensate the shrinkage produced by Si is approximately: 1%Mn at 1.5%Si, 2%Mn at 2%Si and 4%Mn at 2.5%Si. Mixing the master alloy Fe-41Mn-19Si with an iron base powder and graphite to a final composition of Fe-3.2Mn-1.4Si-0.4C (w.%) gave the best combination of properties. Sintering this composition at 1250°C in hydrogen, and without any additional thermal treatment, provided UTS values around 1000MPa with 3% deformation and dimensional changes of only 0.06%.

In spite of the extremely good properties achieved with the use of Fe-Mn-Si master alloys, only a few more works are reported about this system<sup>[21-24]</sup> and, so far, Mn-Si sintered steels have never been able to reach the market.



## 2) Objectives.

The objective of this research is to study the feasibility of introducing Mn and Si in sintered steels through the use of master alloys which melt below the sintering temperatures.

The first target is to design the master alloy composition. The aim here is to create a liquid phase able to promote the distribution and diffusion of alloying elements in the base powder, while keeping a proper dimensional control.

Once the desired master alloys are obtained in the powder form, investigations are mainly focused in understanding the peculiarities of sintering steels containing Mn-Si master alloys, particularly in terms of:

- Liquid phase formation: temperatures, characteristics of the liquid, interaction with the base powder and possible effects on dimensional stability.
- Reduction/Oxidation reactions taking place during heating, and evolution of the oxides formed under different sintering conditions.

The main goal is to understand the requirements for sintering this type of steels, which would help to obtain robust and reliable products likely to be eventually introduced in the market.

### 3) Materials and Experimental Procedure.

The process followed to develop this work is summarized in Fig. S-1. Firstly, candidate master alloy compositions were designed by the use of thermodynamic software tools. The design was validated by characterizing the properties of different prototypes (ingots with the candidate compositions). Then, selected compositions were gas atomized in  $N_2$  to obtain the material in the powder form.

Different sinterability studies were carried out on green compacts containing iron base powder with master alloy additions. These studies are aimed to investigate both the evolution of the liquid phase formation (specially its possible effect on properties and dimensional stability), and the oxidation-reduction processes taking place during sintering.

Finally, mechanical and physical properties of steels modified with master alloy additions were evaluated.

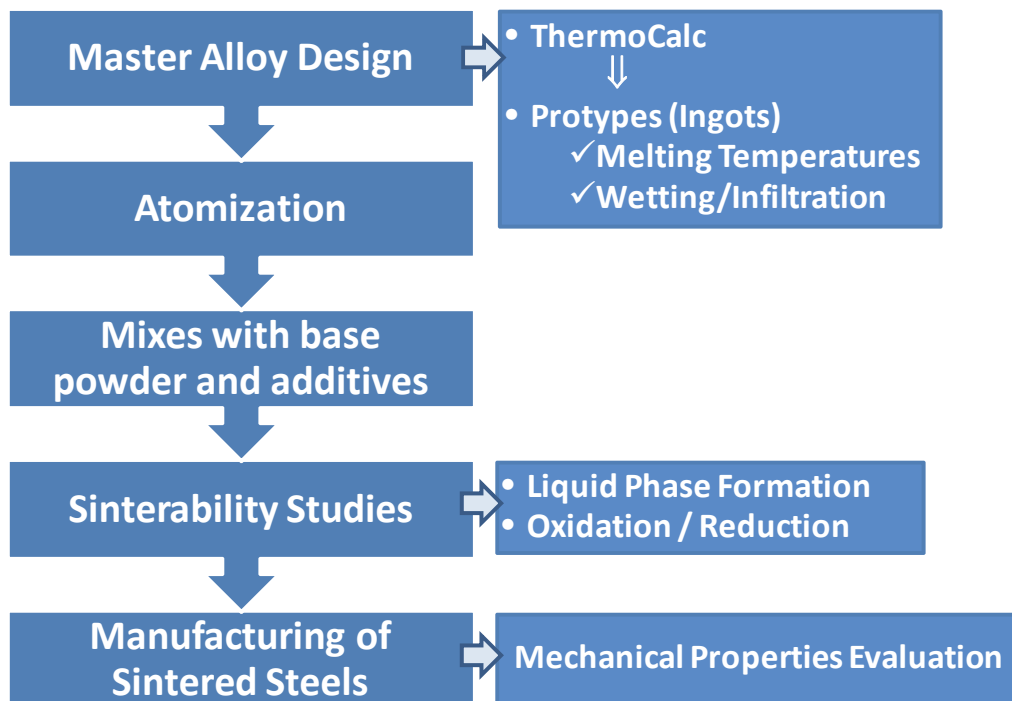


Fig. S-1. Scheme of the Experimental Procedure.

### 3.1 Materials.

#### 3.1.1 Master Alloys: Design and Processing.

##### a) ThermoCalc Calculations.

Thermodynamic software tool ThermoCalc with the database SSOL4 was used for the design <sup>[25-27]</sup>. This software combines thermodynamic information available for low order systems (2 or 3 components) and extrapolates it to higher order systems, allowing to obtain the phase diagram of multiphase systems.

The lowest *liquidus* temperatures were calculated in the ternary Fe-Mn-Si and quaternary system Fe-Mn-Si-C through the projections of the *liquidus* univariant lines. *Liquidus* lines of both phase diagrams were calculated over the whole range on compositions available in the database.

Considering a three phase diagram (Fig. S-2-a), ThermoCalc allows representing the projections of the *liquidus* univariant lines in two different ways:

- Composition-Composition Diagrams: corresponds with the upper view of the ternary diagram (Fig. S-2-b).
- Temperature-Composition Diagrams: represents one of the three possible lateral views (Fig. S-2-c).

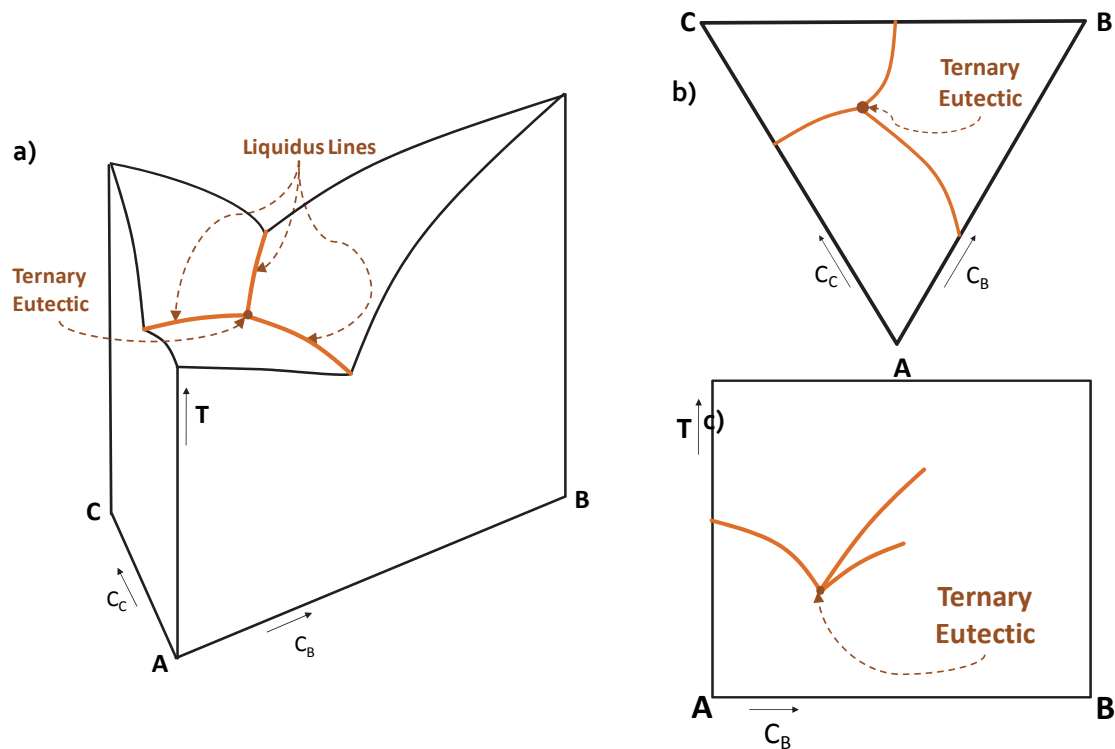


Fig. S-2. *Liquidus* lines projections and ternary eutectic points in a ternary phase diagrams: a) Three-dimensional representation, b) Upper projection, c) One of the three possible lateral projections.

Eutectic points are easily determined in a three component diagram by the intersection of three univariant lines where all the three lines lie above the intersection point. Extrapolating to an  $n$ -component system, invariant points are determined by the intersection of  $n$  univariant lines. All of the possible projections were calculated and checked, with the aim of ensuring that the lines are actually intersecting and not just crossing <sup>[28, 29]</sup>.

In order to calculate the *liquidus* univariant lines of these systems, a starting point is required for calculating and storing an initial equilibrium. The calculation of this initial equilibrium in an  $n$ -component system requires  $n+2$  defined variables. The variables defined were pressure (1bar), size of the system (1mol), temperature, and  $n-1$  compositions <sup>[29]</sup>. The temperature and  $n-1$  compositions were selected to be close to an invariant point of a lower order system, for instance, in the calculation of the quaternary system Fe-Mn-Si-C the ternary eutectic point found in the system Fe-Mn-Si was used.

After defining this initial equilibrium, ThermoCalc can scan along up to five variables, such as for instance temperature and four composition axes. However, from these five variables at least three of them must be potentials. Therefore, no more than two chemical composition variables are allowed <sup>[28, 29]</sup>. This was solved by introducing two chemical compositions and substituting the chemical composition of the remaining elements by its chemical potential or activity.

#### b) Ingots Processing.

Master alloy compositions designed by ThermoCalc calculations were prepared as ingots that were used in thermal analyses and wetting / infiltration experiments.

Ingots were processed by melting in an electric arc furnace under He atmosphere mixes of high purity elements with the desired compositions. A substrate with enough electrical conductivity is needed for melting in the electric arc furnace, therefore, before melting, powder mixes were previously pressed at 700 MPa and sintered in Ar for 30 min at 700°C. Each sample was melted twice in order to improve homogeneity.

#### c) Master Alloy Powder processing.

Gas atomizing was carried out in a lab scale atomizer from the company Atomising Systems LTD (Sheffield, U.K.). Atomizing parameters are summarized in Table S-1.

Gas Atomizing Parameters	
Atomizing Media	N <sub>2</sub> (99.9%)
Atomising Gas Pressure	15 bar
Tundish Nozzle Diameter	5 mm
Tundish Load	0.7-1 liters

Table S-1 General atomizing parameters.

Two batches of atomized powders were processed (Fig. S-3). After the first batch, powders obtained in the atomizer cyclone were mixed with those from in the main vessel; and finally only one fraction of powder of each composition was collected. In the second batch, the finer powder fractions obtained in the atomizer cyclone were collected separately. Therefore two fractions of powders with different particle size distribution were produced for each composition. Oxygen content in the atomized powder is, for all batches, lower than 0.04 w. %.

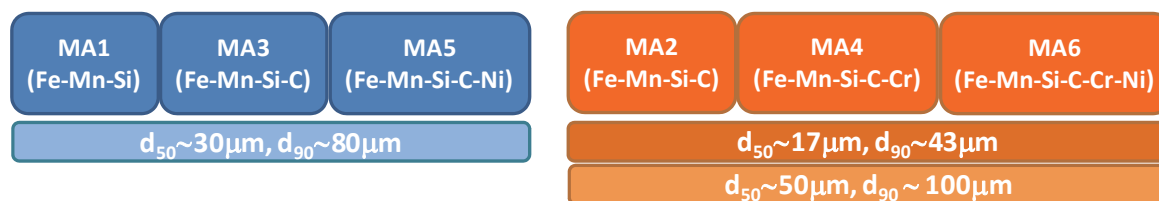


Fig. S-3. Powder fractions obtained after atomizing.

### 3.1.2 Base Powders and Additives.

The base powder used in most experiments is water atomized iron powder (grade ASC100.29 from Höganäs AB, Sweden). However, in order to study the interaction of base powders with the master alloy particles, different base powders (Table S-2) were considered in some specific sinterability studies. Carbon was introduced in the mixes by adding Kropmülf UF<sub>4</sub> natural graphite. Besides, Kenolube or Amide wax were used as lubricants when needed.

Commercial Name	Chemical Composition (w.%)	Characteristics
ASC 100.29	O < 0.08. C < 0.01.	Water atomized iron powder (Höganäs AB, Sweden)
Astaloy CrM	Cr: 3. Mo: 0.5 O < 0.25. C < 0.01	Water atomized iron powder prealloyed with Cr and Mo (Höganäs AB, Sweden)
Carbonyl Iron	O < 0.8. C < 0.3. N < 0.8.	High purity iron powder obtained from thermal decomposition of pentacarbonyl iron Fe(CO) <sub>5</sub> . This powder is free from usual traces (S, P, Mn, Si, Cu, As, Sb) since these elements do not form carbonyls.

Table S-2 Commercial name and characteristics of the base powders used in sinterability studies.

## 3.2 Processing of sintered steels modified with master alloy additions.

Sinterability studies are usually performed on green compacts ( $P_c = 600$  MPa) containing base powder with 0.6%w. graphite and different amounts of master alloy. If possible, mixes without lubricant are used for sinterability studies in order to avoid any contamination during the delubrication processes.

Evaluation of mechanical and physical properties was carried out on steels processed from bonded mixes, which provide a better distribution of the master alloy particles within the mix. Bonded mixes contained ASC100.29 + 4 w.% MA + 0.6 w.%C and lubricant (0.6w.% or 0.8w.% depending on the lubricant used: Kenolube or Amide wax). The particle size of the master alloy powders used for processing the different steels is shown in Table S-3.

Standard impact energy and tensile strength bars were produced by pressing bonded mixes at 600MPa in a double effect press.

Previous to sintering, delubrication of the green compacts was accomplished in a tubular laboratory furnace at 600°C for 10 minutes in N<sub>2</sub>.

Sintering was carried out in a lab scale furnace AHT Silitstabofen under  $N_2-10H_2-0.1CH_4$  atmosphere. The gas flow was introduced from the furnace outlet and the samples were progressively pushed to the maximum temperature zone where they were kept for 60 min (this procedure simulates the process in a belt furnace). Sintering temperature was either 1120 or 1250°C. After sintering the samples were cooled at approximately 45°C/min (0.75°C/s) in a water-jacketed exit zone under the same protective atmosphere.

Steel (Master alloy)	Particle Size
B-MA1	$d_{90} \sim 10 \mu m^I$
B-MA3	
B-MA5	
B-MA2	$d_{50} \sim 17 \mu m$
B-MA4	
B-MA6	$d_{90} \sim 43 \mu m$

Table S-3 Particle size of the master alloy powder introduced on each sintered steel.

### 3.3 Main Characterization Techniques.

#### 3.3.1 Wetting and Infiltration experiments.

A furnace equipped with a drop-shape analysis system (*DSAHT* designed by the company Krüss) was used for wetting and infiltration. A detailed representation of the equipment is presented in Fig. S-4. The pair sample-substrate was placed in an  $Al_2O_3$  tray, as shown in Fig. S-5. The experiments were run under Ar or  $N_2-10H_2-0.1CH_4$  (% vol.) atmosphere at a normal pressure and a dew point of  $\sim -19^\circ C$  controlled in the gas outlet. Initially, the oxygen level in the furnace chamber was decreased using a vacuum system and keeping the pressure stable at  $10^{-2}$  mbar.

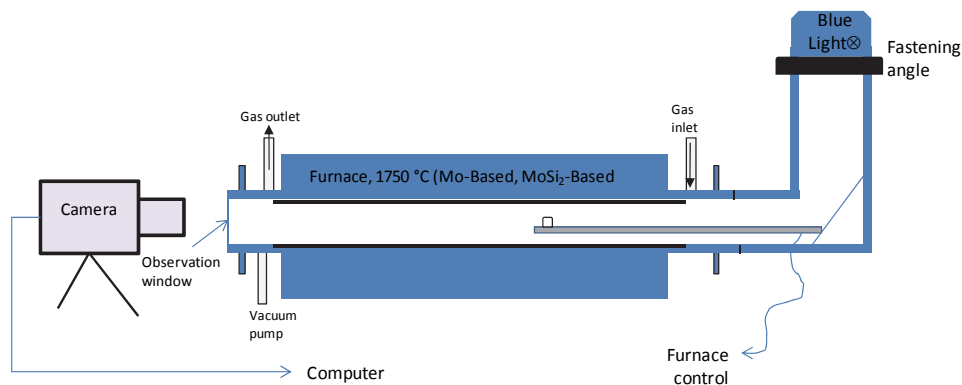


Fig. S-4. Scheme of the experimental setup.

<sup>I</sup> By means of a "Jet Milling" process, the particle size distribution was modified from the distribution obtained after atomization ( $d_{50} \sim 30 \mu m$  and  $d_{90} \sim 80 \mu m$ ) to a distribution characterized by  $d_{90} \sim 10 \mu m$ . After this milling process the oxygen content was increased from 0.04 w% to 0.1 w. %.

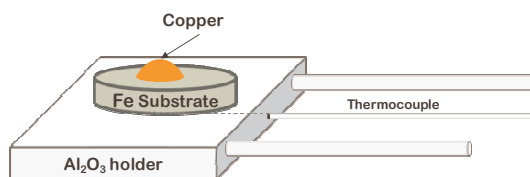


Fig. S-5. Detail of the arrangement of the sample holder, substrate and 'drop'. Temperature is controlled by the thermocouple situated inside the sample holder.

The pair drop-substrate was heated up to 800°C with a heating rate of 20°C/min. In the temperature range from 800°C to 1250°C the heating rate was decreased to 5°C/min, and the wetting/infiltration process was filmed at rate between 0.5- 12.5 fps (frames per second) depending on the experiment.

Drop Shape Analysis-DSA <sup>[30]</sup> software was used for measuring drop features such as contact angle and drop height. Different measurement methods were chosen depending on the drop features. In the calculations, the time origin corresponds to complete melting of the droplet.

Wetting experiments were evaluated by measuring the evolution of the contact angle with time (or temperature) considering a continuous heating rate of 5°C/min.

Infiltration experiments are carried out by using porous substrates. Once the liquid phase is formed, it flows through the pore channels present in the green compact. The information is evaluated by representing the evolution of the drop height with time, using the Normalized Drop Height parameter (Fig. S-6).

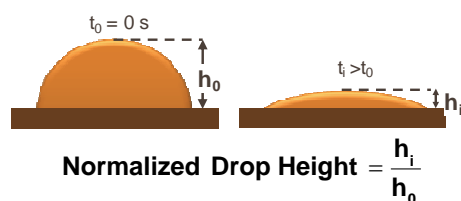


Fig. S-6. Calculation of the Normalized Drop Height Parameter used in Infiltration experiments.

#### a) Preliminary studies with Cu.

Preliminary wetting experiments were performed using Cu as a liquid former. The aim is to evaluate, for a well known system, the influence of atmosphere and substrate composition in the wetting behavior of the liquid. Materials and conditions used in these studies are summarized in Table S-4. The atmosphere used was either reducing (N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-0.1CH<sub>4</sub>) or inert (Ar), and the substrates were pure iron, or steel with 0.5 w.% C. Dense substrates have been used in these experiments in order to eliminate any possible effect of porosity on the wetting evolution.

	Materials	Features	Conditions
<b>Drop former</b>	Cu powder (Cu Powder International grade Cu165)	Melted in Ar atmosphere 1100°C 10minutes Specimens of ~20mg.	Ar or N <sub>2</sub> - 10H <sub>2</sub> - 0.1CH <sub>4</sub> atmosphere
<b>Dense Substrates</b>	Pure Iron Plates Wrought Steel 0.5%C	Cometal S.A. grade EFP Standard UNE F1150	

Table S-4 Materials and conditions used in preliminary wetting experiments with Cu.

### b) Studies with Master Alloys and Cu.

Wetting and infiltration experiments were carried out using master alloy prototypes (ingots) as liquid phase formers. In these wetting experiments sintered substrates were used instead of dense substrates. The aim is to reproduce the wetting conditions on the same iron base powder used for in sintered steels. Wetting and infiltration of liquid Cu was studied as well under these conditions. A summary of the materials used in these experiments is given in Table S-5.

The substrate was plain iron either in green or in sintered state. Sintered iron was used for wetting experiments, performed both in inert (Ar) and reducing ( $N_2-10H_2-0.1CH_4$ ) atmosphere. Green compacts were used as substrates for infiltration experiments, which were only run under reducing atmosphere.

	Materials	Features
Drop formers	Cu	Melting point: 1083°C Standard sample & purity.
	Ingot-MA2	Fe-40Mn-15Si-1C (w.%)
	Ingot-MA5	Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni (w.%)
PM Substrates	<b>Sintered Iron</b> ASC100.29, P = 850MPa 1250°C 1 h, $N_2-10H_2$ (polished to close surface porosity)	Sintered density ~ 7.32 g/cm <sup>3</sup> Open porosity ~ 1 % Ra 0.11 µm- Rz 1 µm
	<b>Green compacts</b> ASC100.29, P = 850 MPa	Green density ~ 7.30 g/cm <sup>3</sup> Open porosity ~7 % Ra 0.8 µm -Rz 11 µm

Table S-5 Substrates and drop formers used in wetting and infiltration experiments carried out using PM substrates.

### 3.3.2 Thermal Analyses.

Sinterability of steels containing master alloy powder was studied by combining different thermal analysis techniques:

#### a) Differential thermal analysis (DTA) coupled with Thermogravimetry (TG).

The equipment used for these experiments is a SETSYS Evolution from the company Bonsai Advanced Technologies. The gas outlet is coupled with a gas spectrometer allowing the analysis of the gas reaction products generated during the sintering cycle.

These experiments were used for studying:

- *Liquidus* and *solidus* temperatures of the master alloy prototypes (ingots).
- Liquid phase formation due to melting of the liquid phase, and interactions between master alloy powder and other components (base powder and graphite).



### b) Dilatometry.

Dilatometry experiments were used in the following studies:

1. Influence of particle size and heating rate on the dimensional changes occurring as a consequence of liquid phase formation.
2. Effect of the atmosphere on dimensional changes and reduction reactions (coupling with a mass spectrometer).
3. Evolution of liquid phase formation: Step sintering experiments at intermediate temperatures followed by a rapid cooling that freezes any liquid phase formed.

All of these experiments were carried out on green compacts. The equipments, test parameters and materials used are summarized in Table S-6.

Study	Equipment	Materials/ Test Parameters
A	Netzsch402ES	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ASC 100.29 + 0.6%C</li> <li>• ASC 100.29 + 0.6%C + 4% MA2(&lt;40 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>• ASC 100.29 + 0.6% C + 4% MA2(&gt;125 <math>\mu\text{m}</math>)</li> </ul> Atmosphere: $\text{N}_2$ -10 $\text{H}_2$ -0.1 $\text{CH}_4$ , T=1300°C Heating Rates: 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min.
B	Netzsch 402 C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Steels from Table S-3</li> </ul> Atmosphere: reducing ( $\text{H}_2$ ) or Inert (Ar), T = 1300°C, Heating Rate = 10°C/min
C	DT1000 Adamel Lhomargy	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Steels from Table S-3</li> </ul> Atmosphere: He, Cooling Rate ~ 75°C/min.

Table S-6 Conditions applied and equipments used in different dilatometry studies.

### c) Mass Spectroscopy.

Mass spectrometry analyses were coupled with dilatometry and DTA experiments as indicated in Table S-7.

Coupled Equipment	Mass spectrometer	Test Parameters
DTA/ SETSYS Evolution	Pfeiffer Omnistar 1-300 U.M.A	Atmosphere: Ar Heating Rate = 10°C/min
Dilatometría/ Netzsch 402 ES	QMS403 Aeölos.	Study C (Table S-6)

Table S-7 Mass spectrometers used and characteristics of the experiments.

### 3.3.3 X Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Surface chemical analyses were performed by means of X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a PHI 5500 instrument.

Identification of the chemical species present on the surfaces is possible by performing survey scans over a wide range of binding energies (0-1100 eV). The surface composition was estimated by curve fitting the characteristics peaks and converting their intensity into apparent atomic concentration by the use of standard relative sensitivity factors <sup>[31]</sup>.

Determination of the chemical state of each element was carried out performing narrow scans with high energy resolution in the binding energy ranges characteristic from the elements of interest.

Depth profiles were obtained by sputtering the surfaces with Ar<sup>+</sup> ions to controlled depths and analyzing the etched surfaces. The time needed to eliminate from the surface a layer with an specific depth is obtained after calibrating with a flat oxidized tantalum foil <sup>[32, 33]</sup>.

The following studies were carried out by means of XPS:

#### a) Master alloy powder surface

The objective of these analyses is to determine the chemical composition of the master alloy particle surfaces. Master alloy powder was sieved into two fractions: fine (<45 µm) and coarse (45-125 µm) that were analyzed separately. In order to introduce the powder in the XPS chamber, it was previously mounted on an aluminum plate by slight pressing.

#### b) Heat Treatments on green compacts at low temperatures.

The aim of these studies is to understand the chemical changes taking place in the surface of green compacts containing master alloy, as a consequence of the oxidation/reduction processes occurring during heating.

Green compacts containing iron base powder ASC 100.29, 20 (wt.%) master alloy and 0.6 (wt.%) graphite were pressed at 600MPa and annealed for 1 hour at different temperatures (400°C, 600°C, 800°C and 1000°C) in a furnace chamber connected to the XPS instrument (Fig. S-7). The heat treatment is carried out under high vacuum (10<sup>-6</sup> mbar). After annealing, the samples were transferred in ultra high vacuum to the XPS chamber for analyses.

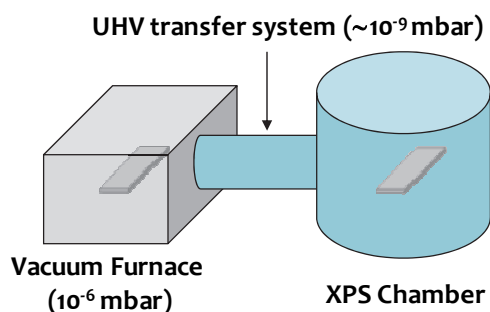


Fig. S-7. Setup used for surface analyses on heat treated samples.

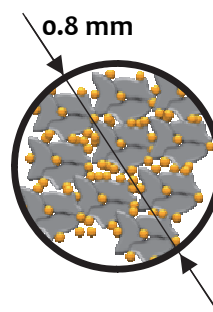


Fig. S-8. Analysis area in XPS experiments.

Both base powder and master alloy powder used presented a particle size distribution centered in 75  $\mu\text{m}$ . Taking into account that the area of analysis is 0.8mm in diameter (Fig. S-8), each spectrum considers the analysis of approximately 100 particles simultaneously, ensuring that both base powder and master alloy particles are being included.

### c) Fracture surfaces.

With the aim of detecting the species present on the fracture surfaces of modified steels, the samples were fractured in a fracture-unit coupled to the XPS chamber. This device allows the transport in ultra high vacuum, making sure that the fracture surface is not in contact with the atmosphere before the analysis.

The fracture surfaces of samples sintered in the dilatometer at 1300°C under Ar or H<sub>2</sub> atmosphere was studied to evaluate the influence of the atmosphere in the chemical composition of the species present in the fracture surface. Then, the same studies were performed in samples sintered in N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-0.1CH<sub>4</sub> (vol.%) at 1120°C and 1250°C, to depict the effect of sintering temperature.

### 3.3.4 Microscopy.

Microscopic characterization was carried out by optical microscopy and/or scanning electron microscopy (SEM). The scanning electron microscope used for most of the studies is a Philips XL-30 equipped with an EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray) probe EDAX-DX<sub>4</sub> which provides semi quantitative information about the chemical composition of the sample in specific points or areas.

Fracture surfaces analyzed by XPS were subsequently examined using a scanning electron microscope LEO 1550 Gemini, equipped with an EDX analyzer Link ISIS.

### 3.3.5 Physical and Mechanical Properties.

Physical and mechanical properties of steels modified with master alloy additions were evaluated following the standards presented in Table S-8.

PHYSICAL PROPERTIES		
Property	Standard UNE	Reference
Density	UNE-EN ISO 2738:2000	[34]
Dimensional Change	UNE-EN 24492:1999	[35]
MECHANICAL PROPERTIES		
Test	Standard UNE	Reference
Hardness Vickers HV <sub>10</sub>	UNE-EN / ISO 6507-1	[36]
Tensile Test	UNE-EN 10002-1:2002	[37]
Charpy Pendulum 50J	UNE-EN 25754:1999	[38]

Table S-8 Standards followed for measuring different physical and mechanical properties of the sintered steels.

## 4) Main Results.

### 4.1 Master Alloy Design.

#### 4.1.1 ThermoCalc Calculations.

With the aim of finding low melting point compositions in the systems Fe-Mn-Si and Fe-Mn-Si-C, thermodynamic calculations were performed with the software ThermoCalc using the database SSOL4.

Eutectic compositions can be determined in an  $n$ -component system, by identifying in the phase diagram of the system, the intersection of  $n$  univariant lines where all  $n$  lines lie above the intersection point<sup>[29]</sup>.

The projections of the univariant lines from the phase diagram of the system Fe-Mn-Si are represented in Fig. S-9. A eutectic point is found in Fig. S-9 at 1016°C with a composition Fe-38Mn-11Si (w.%). Besides, a similar eutectic reaction is defined in the literature<sup>[39]</sup> at the same temperature but only at slightly different composition: Fe-30Mn-15Si (w.%) (Table S-9).

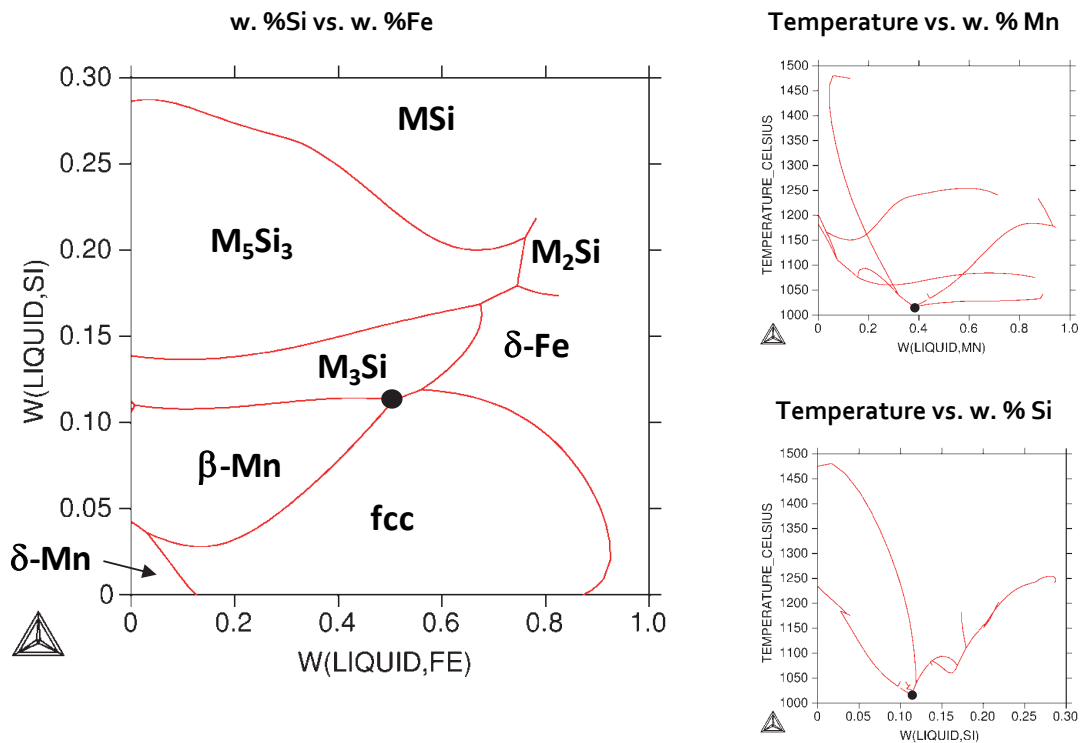


Fig. S-9 System Fe-Mn-Si. Projection of the univariant lines of the *liquidus* surfaces onto the: Composition vs. Composition plane (Left), Temperature vs. Composition plane (Right).

The projections of the *liquidus* lines in the system Fe-Mn-Si-C did not provide any intersection point of four univariant lines (Fig. S-10). Therefore, no eutectic compositions can be reported for this system.

Instead, there are two compositions which presented low *liquidus* temperatures (points A and B in Fig. S-10). The *liquidus* temperatures in both points are similar, but the main difference was found on the melting window (degrees between *liquidus* and *solidus* temperatures) which is less than 1°C for composition A and approximately 40°C for B (Table S-9).

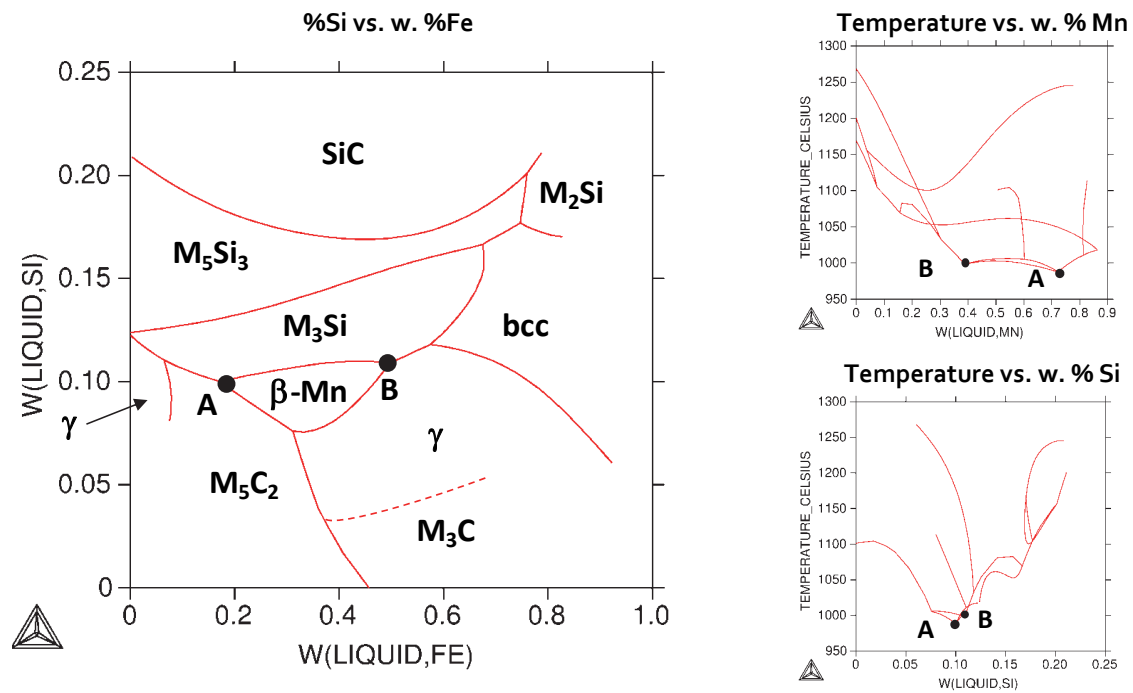


Fig. S-10 System Fe-Mn-Si-C. Projection of the univariant lines of the *liquidus* surfaces onto the: Composition vs. Composition plane (Left), and Temperature vs. Composition plane (Right).

Low Melting Point Compositions				
System	Data	Composition	T (°C)	Reaction
Fe-Mn-Si	Calculated	Fe-38Mn-11Si	1016	$L \leftrightarrow M_3Si + \beta Mn + \gamma$ (Eutectic)
	Experimental <sup>[39]</sup>	Fe-30Mn-15Si	<1020	$L \leftrightarrow M_3Si + \gamma$ (Eutectic)
Fe-Mn-Si-C	Calculated	Fe-72Mn-10Si-1C (A)	988	$L \leftrightarrow \beta Mn + M_5C_2 + M_3Si$ Incongruent Melting $\Delta T = 0.8^\circ$
		Fe-39Mn-11Si-0.3C (B)	998	$L \leftrightarrow \beta Mn + \gamma + M_3Si$ Incongruent Melting $\Delta T = 39^\circ$
	Experimental	-	-	-

Table S-9 Low melting point compositions in the systems Fe-Mn-Si and Fe-Mn-Si-C.

The calculations presented here, provided the starting point for the design. Once the compositions with the lowest *liquidus* temperatures had been identified for each system, further studies were performed on:

- One Fe-Mn-Si system with a composition close to the calculated eutectic.
- One Fe-Mn-Si-C system with a composition similar to that of point B in Fig. S-10. The reasons for choosing point B are described in the following section.

Since the aim of this study is to find low melting point compositions, the flexibility in the design depends on the sensitivity of the system to compositional variations. Therefore, phase diagrams were calculated for the system Fe-40Mn-10Si-0.3C considering variations in Mn, Si and C content (Fig. S-11).

*Liquidus* temperatures are kept below 1120°C if the Mn content is over 30 w.%. Increasing the amount of Mn over 30 w.% does not have any significant effect on the *liquidus* temperature. Regarding Si, in order to maintain low *liquidus* temperatures, the Si content must be in the range 8-16 w.%. But the most critical effect found is that of C, which should not exceed 1.7 w.%.

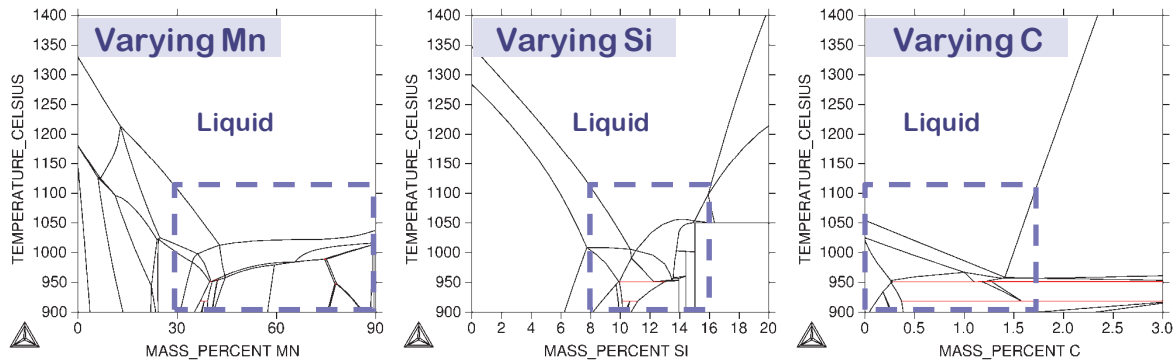


Fig. S-11 Effect of the different alloying elements in the *liquidus* temperature of the system Fe-40Mn-10Si-0.3C.

The content of alloying elements in a master alloy with a composition Fe-40Mn-10Si-0.3C is 50 w.% (without considering C). With the aim of increasing the amount of alloying elements present in the master alloy powder, without increasing the *liquidus* temperatures, the addition of Cr and Ni to the system was considered. Fig. S-12 represents the phase diagram for the system Fe-40Mn-10Si-0.3C with additions of Ni, Cr or even Ni-Cr.

The *liquidus* temperature decreases almost linearly with the Ni content, while Cr must be kept below 10 w.% in order to maintain the *liquidus* temperature under 1120°C. Simultaneous additions of Ni and Cr allows to increase the Cr content to 12 w.% by adding 10w.% of Ni. According to these results, Ni favors a reduction in the *liquidus* temperatures and allows a slight increase in the Cr additions without affecting the *liquidus* temperatures. In these conditions, master alloys containing up to 70 w.% of alloying elements can be obtained.

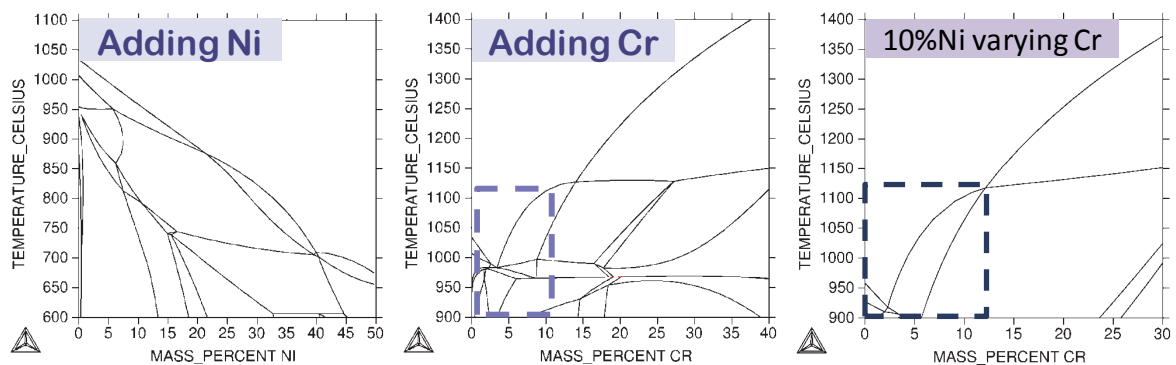


Fig. S-12 Effect of Ni and Cr additions in the *liquidus* temperature of the system Fe-40Mn-10Si-0.3C.

#### 4.1.2 Selection of Candidates

With the information gathered with ThermoCalc calculations, the first selection of candidates was performed considering the following criteria.

- **Melting Range.**

Previous studies in master alloy design have been usually focused in obtaining eutectic compositions, or systems with a narrow melting range<sup>[40]</sup>. This way, controlled amounts of liquid phase could be obtained at relatively well defined temperatures.

The challenge of using compositions with broad melting ranges relies on the difficulties of understanding and controlling the process. Because of the non-equilibrium nature of powder mixes, when heating from the *solidus* to the *liquidus* temperature different side processes will take place as a consequence of the interaction between components. Diffusion of elements is enhanced at increasing temperatures, and solution-re-precipitation phenomena can occur due to the interaction of the base powder with the incipient liquid formed. Thus, the composition, the fluidity and the amount of liquid phase available are continuously modified.

The use of narrow melting ranges is preferred for simplifying the study and control of the sintering process. However, some compositions presenting broad melting ranges were selected as well with the aim of studying the possibility of taking advantage of the gradual liquid formation.

- **Incorporation of carbon in the master alloy composition.**

The presence of carbon in the composition of the master alloy can prevent the oxidation of alloying elements with a high affinity for oxygen. In this study, carbon was added in most of the compositions, but the content was kept below 1w.% in order to maintain low melting points.

- **Avoid Mn losses.**

Mn sublimation during sintering can give rise to significant Mn losses in the surface. Master alloys containing around 30w.% Mn have proved to diminish Mn losses by reducing Mn activity. Still, a certain degree of sublimation is maintained to promote Mn diffusion in vapor phase<sup>[15]</sup>.

In the studies presented here, compositions with a high Mn content have been avoided in order to control Mn losses. For instance, the composition of point A in Fig. S-10, was rejected for presenting 70w.% Mn.

- **Keep a proper Mn/Si ratio to maintain dimensional stability.**

Si stabilizes  $\alpha$ -iron, and, since the self-diffusion of iron in ferrite is much faster than in austenite, Si presence enhances densification. The activation of sintering achieved with Si strongly improves the final mechanical properties, but lead to excessive contractions. Previous studies have shown that the  $\alpha$  stabilizing effect of Si can be compensated by the use of Mn which, on the contrary, stabilizes austenite. Mn and Si amounts have been optimized to maximize mechanical properties while maintaining dimensional stability, and the recommended Mn/Si ratios are: 1/1.5, 2/2, 4/2.5<sup>[16, 17]</sup>.

ThermoCalc calculations show that the lowest melting points are obtained for low Si contents (less than 10w.%). Therefore, the most favorable Mn/Si ratio would be 4/2.5. However, this relationship implies that the Mn content must be around 16w.%, and this is not compatible with low melting points. In this sense, the formation of a liquid phase was prioritized; however, insofar as possible, compositions which could maximize Si content minimizing Mn (ratios Mn/Si approaching 4/2.5) were preferred.

- **Minimize the master alloy additions needed in the final product.**

By increasing the amount of alloying elements present in the master alloy composition, the content of master alloy powder needed to introduce a certain amount of alloying elements is lowered. Lower additions of master alloy powder help to maintain the compressibility of the base powder and can help to control dimensional stability.

The design criterion was to limit the master alloy additions to 5-6w.%. Hence, in order to add a total amount of alloying elements of 3w.%, the master alloy must contain at least 50w.% alloying elements in its composition.

Based on the criteria described, eight alloying systems were selected for the prototypes. The compositions of selected systems and their *solidus* and *liquidus* temperatures (obtained with ThermoCalc calculations) are presented in Fig. S-13. The color code in the image distinguishes the four families of compositions available:

- Base system: Fe-Mn-Si
- Additions of C to the Base System: Fe-Mn-Si-C.
- Additions of C and Cr to the Base System: Fe-Mn-(Si)-C-Cr.
- Additions of C and Ni to the Base System: Fe-Mn-Si-C-Ni.

P1	Fe-40Mn-17Si
P2	Fe-40Mn-20Si
P3	Fe-40Mn-15Si-1C
P4	Fe-36.7Mn-10.4Si-1.3C
P5	Fe-36Mn-8Cr-4.4C
P6	Fe-20Mn-12Si-20Cr-0.5C
P7	Fe-40Mn-10Si-15Cr-0.5C
P8	Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni

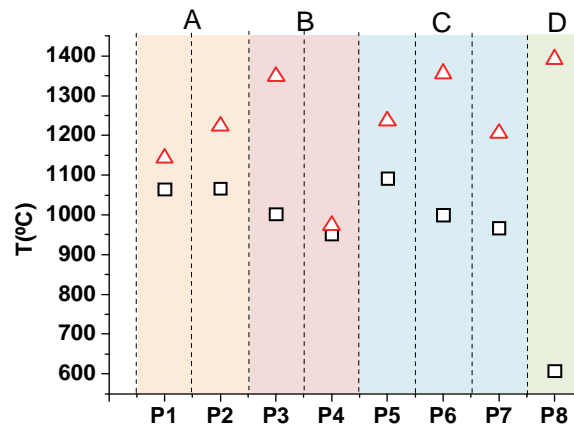


Fig. S-13 Alloying systems selected for the study. Left: Compositions. Right: *Solidus* and *Liquidus* temperatures obtained with ThermoCalc using the database SSOL4.



### 4.1.3 Studies with Prototypes.

#### a) Melting Temperatures.

Melting ranges of selected compositions were studied by performing DTA analyses on the prototypes. In the heating stage of the DTA curve, the melting temperatures are always characterized by endothermic peaks, but, depending on the phase diagram of the system, the signals registered during melting will be different, as indicated in Fig. S-14. In eutectic systems like those studied here, when the composition is not eutectic, melting will be characterized by two peaks, one at the *solidus* temperature and another at the *liquidus* temperature.

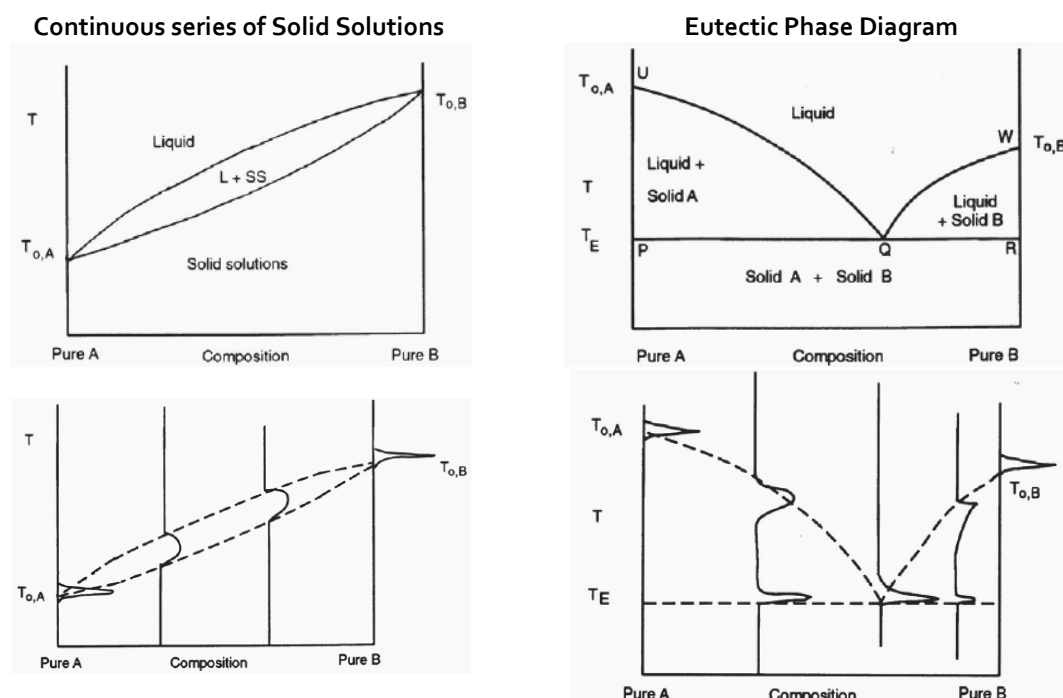


Fig. S-14 Different DTA signals registered during the melting process depending on the phase diagram of the system studied <sup>[41]</sup>.

However, when the composition is very close to the eutectic, both peaks may overlap and only one broad peak can be registered. In this situation, the criteria commonly accepted consists on considering the *solidus* temperature as the temperature when the first change takes place (onset of the peak), and the *liquidus* temperature as the peak value <sup>[42]</sup>.

Of course, an endothermic peak is not necessarily linked to a melting process but to a phase transition. In this sense, ThermoCalc calculations help to define the temperatures where the melting should take place. Besides, visual inspection is helpful to ensure that complete melting of the sample was achieved.

Fig. S-15 shows the *liquidus* and *solidus* temperatures of the prototypes. The values obtained by DTA experiments are represented together with the values calculated using the software ThermoCalc. Generally more disagreement between experimental and theoretical values is detected when increasing the amount of alloying elements. The melting ranges detected by DTA experiments are in all cases narrower than those predicted by ThermoCalc.

Disagreements between experimental and theoretical values might be due to small differences in the composition of the prototypes (for instance due to Mn losses during melting). Besides, the fact that the prototypes underwent a forced cooling could also affect melting behavior. Nevertheless, although the rapid cooling of the ingots might cause some disagreement between theoretical and experimental values, this forced cooling of the ingots is similar to that of the atomized powder.

Apart from the experimental variables, the theoretical values calculated with ThermoCalc seem to be less accurate as the amount of alloying elements increases.

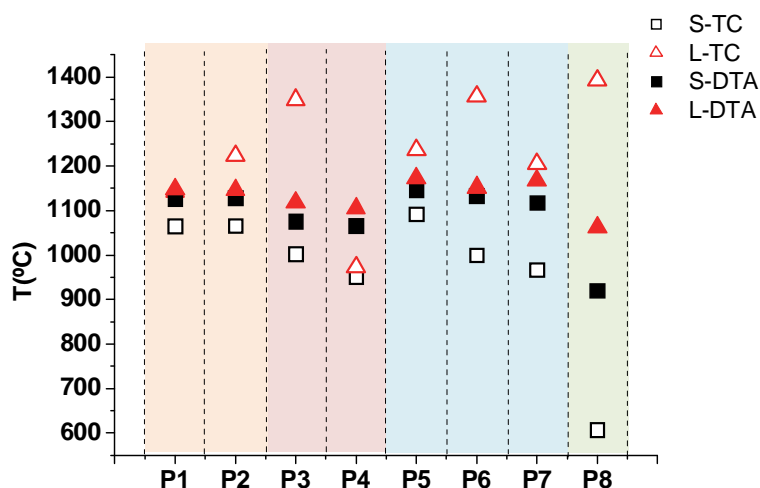


Fig. S-15 *Solidus* and *liquidus* temperatures obtained with ThermoCalc (S-TC, L-TC) and calculated experimentally by DTA analyses (S-DTA, L-DTA).

#### b) Wetting and Infiltration Experiments.

In the design of liquid phases aimed to enhance sintering, not only the *liquidus* and *solidus* temperatures are important, but also the ability of the liquid formed to wet the surface of the iron base particles, and to infiltrate in the porous net.

In order to understand the effect of different parameters influencing the wetting evolution, first preliminary studies were performed using Cu as a liquid former. These studies were carried out on dense substrates of iron or steel with the aim of determining the influence of carbon. Besides, two types of atmospheres were used for the experiments: inert (Ar) and reducing (H<sub>2</sub>).

Once the influence of the atmosphere and carbon content was defined, wetting and infiltration experiments were carried out on substrates manufactured by the powder metallurgy route. The aim is to simulate conditions as similar as possible to those present during sintering. Substrates in green state were used for infiltration experiments. In wetting experiments the substrates were sintered at high temperature, and the surface was polished to mechanically close porosity. These types of experiments were carried out using the prototypes of master alloys, and also using Cu which was considered as a reference system.

### b.1) Preliminary Wetting Studies using Cu as a liquid phase former.

Wetting angle experiments on dense Fe and Fe-0.5C substrates under N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmospheres provide very low values of the contact angle (Fig. S-16). On pure iron, the angle evolves from 20 to 0° in approximately 60 seconds. In steel substrates the initial wetting is slightly improved and the contact angles obtained evolve from 10 to 0°C. With both substrates complete wetting (0°) is achieved at the end of the experiment and no signs of reaction or intensive dissolution were found on the interface (Fig. S-17).

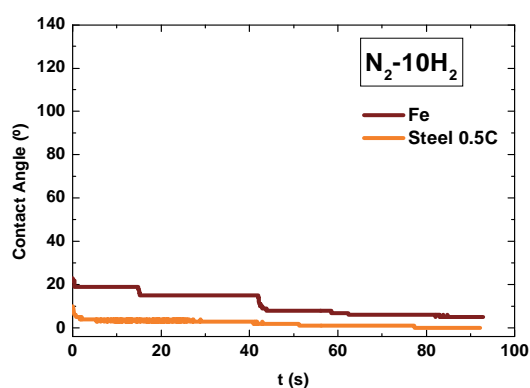


Fig. S-16 Wetting angle evolution from Cu drop formation. Atmosphere N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>.

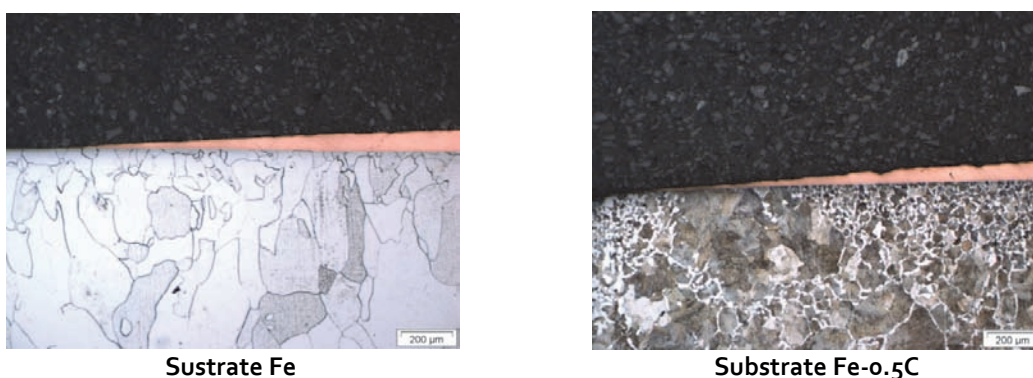


Fig. S-17 Images of the cross-section of the samples after wetting experiments under N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> atmosphere. Left: Fe substrate. Right: Fe-0.5w.%C substrate.

Under Ar atmosphere liquid copper is not able to wet iron substrates (Fig. S-18). The contact angle obtained is higher than 90° (which is considered as the limit for wetting), and is stable over the time period studied. However, when the substrate contains carbon, the wetting behavior radically changes and considerably low values of the contact angle are obtained. With steel substrates, the angle progresses from 30 to 10° in a time period similar to the one observed using N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmospheres. Again, no signs of reaction or important dissolution were detected in the interfaces (Fig. S-19).

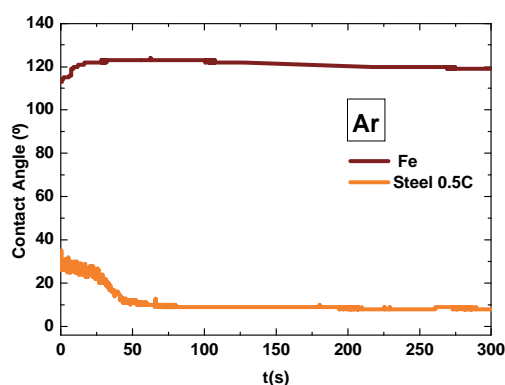


Fig. S-18 Wetting angle evolution from drop formation. Atmosphere Ar.

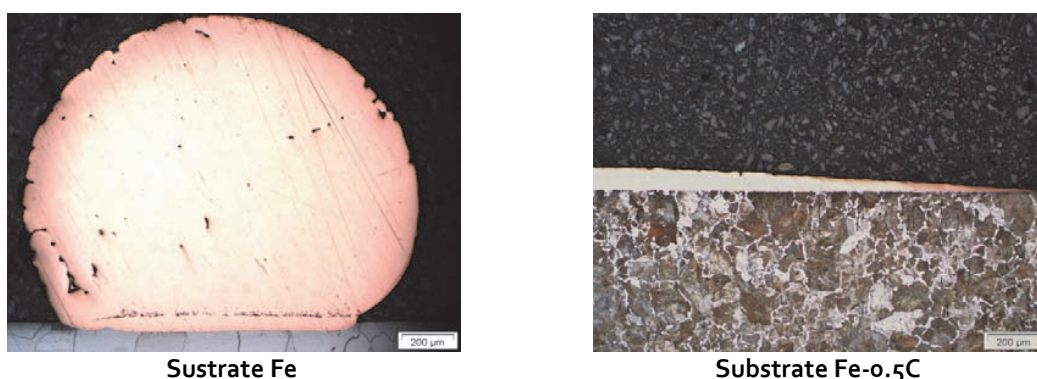


Fig. S-19 Images of the cross-section of the samples after wetting experiments under Ar atmosphere. Left: Fe substrate. Right: Fe-0.5w.%C substrate.

The different wetting behavior obtained in the two atmospheres studied can be explained by their dissimilar reduction potentials.

Under inert atmospheres (such as Ar), the only reducing agent available is the carbon present in the steel, and therefore, the reduction of the iron oxide layer is only achievable at temperatures higher than 700°C, where the carbothermal reduction is possible. In atmospheres containing H<sub>2</sub>, reduction of the surface oxides starts at approximately 400°C by reaction of the iron oxide with H<sub>2</sub> to form water, and the reduction mechanism continues further at higher temperatures by the carbothermal mechanism [43, 44].

It is therefore clear that the surface of the substrates tested under H<sub>2</sub> containing atmospheres is cleaner of oxides, and this might favor the wetting by liquid copper. This idea is confirmed when comparing the substrates with and without carbon. If the atmosphere used is Ar, when no carbon is present, neither of the two reduction reactions are possible, and this leads to a non-wetting behavior of liquid copper. Presence of carbon in Ar atmospheres strongly improve wetting since it makes possible the carbothermal reduction of the surface oxides. Under N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere, in absence of carbon, the reduction is possible by reaction with H<sub>2</sub>. The wetting behavior is only slightly improved when carbon is present, due to further reduction of the oxides by carbothermal reaction.

### b.2) Wetting Behavior of the Prototypes.

Both wetting and infiltration experiments have been performed using two of the prototypes selected: P3 (Fe-40Mn-15Si-1C) and P8 (Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni). Since the alloying systems are generally Fe-Mn-Si based, the behavior of the liquid phases is expected to be relatively similar for all of the prototypes. P3 was selected as a representative system. In order to study the influence of Ni in the behavior of the liquid phase, P8 was used as well for presenting a composition identical to P3, but adding 10w.% Ni.

The first difference between the prototypes and copper is the melting behavior, since the prototypes do not present a congruent melting point. The progressive melting of the prototypes complicates the interpretation of the wetting measurements because the first stages of wetting and spreading are hidden by the coexistence of liquid and solid in the biphasic region.

The evolution of the melting process in the prototypes is shown in Fig. S-20. The melting range of the liquid promoters was considered to be the difference between the temperature where the first smoothing in the morphology of the sample is detected (1089°C and 1072°C for P3 and P8, respectively) and the temperature where the drop is completely formed (a rounded shape is achieved). P3 required longer time and higher temperature for complete liquid formation (the melting range was approximately 60°C). In case of P8, complete melting was observed in a range of less than 30°C.

Besides, with P8 a sudden spreading occurred within less than 5°C (from 1093°C to 1097°C). From the beginning of the liquid formation, the drop geometry was dominated by a “mushy” (two-phase) state characteristic of the biphasic region in the phase diagram.

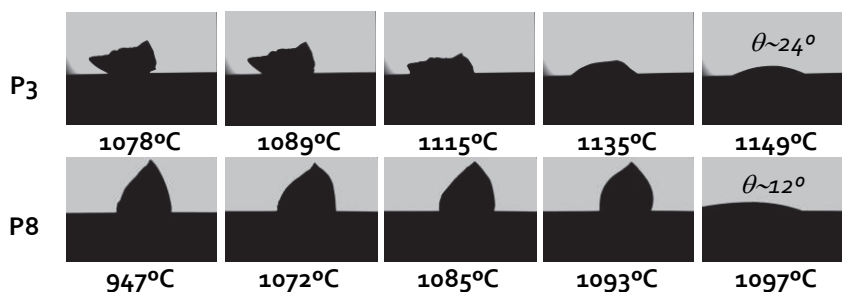


Fig. S-20 Evolution of the liquid phase formation during the wetting experiments performed with the prototypes P3 and P8.

#### - Wetting studies under reducing atmosphere

The evolution of the contact angle under  $N_2-10H_2$  atmosphere for the three liquid phases studied is shown in Fig. S-21. After melting, copper presents a contact angle lower than 20°, which evolves to 0° in approximately 1min. For the prototypes, the first part of the curve corresponds to the melting process showed in Fig. S-20. With P3, the contact angle is stabilized in 24°, and no further evolution is detected after the melting process. In case of P8, after complete melting there is a slight evolution of the contact angle from 20 to 12°. The presence of Ni in P8 seems to favor wetting. Very low wetting angles are obtained with the prototypes, although the wetting behavior of copper is not improved.

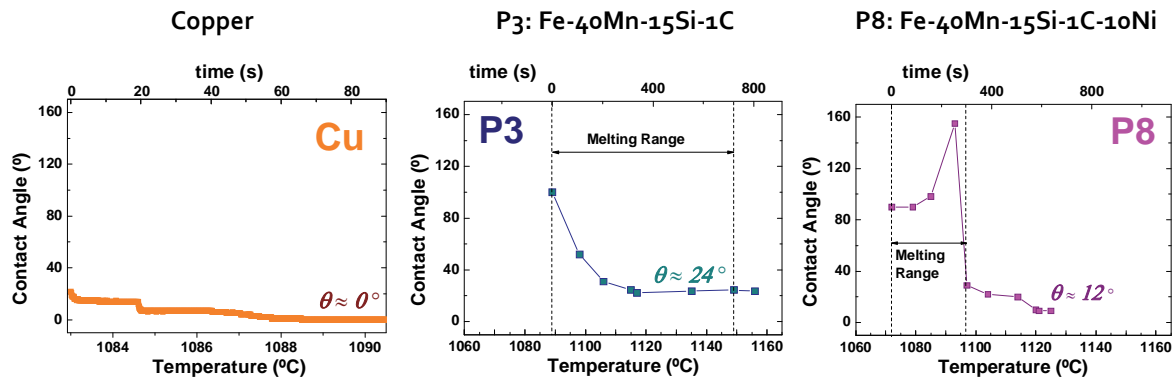


Fig. S-21 Contact Angle evolution of liquid copper and melted prototypes Fe sintered substrates polished to close surface porosity. Reducing ( $N_2$ -10H<sub>2</sub>) atmosphere was used.

In order to understand the nature of the wetting process (reactive, dissolutive or inert), the cross section of the samples was studied after wetting experiments (Fig. S-22).

In the experiment with copper, the liquid-substrate interface does not show any sign of reaction or any significant dissolution, which indicates that the behavior is similar to that of an inert system.

With the prototypes, however, a crater has been formed in the interface as a consequence of the dissolution of the iron substrate in the liquid formed. Besides, it can be observed that for both prototypes, porosity at the boundary was formed probably due to the Kirkendall effect. When the diffusion is governed by vacancy mechanism, if the diffusion fluxes of the different species at the boundary are different, then the vacancies flow is not compensated and can condense to form pores.

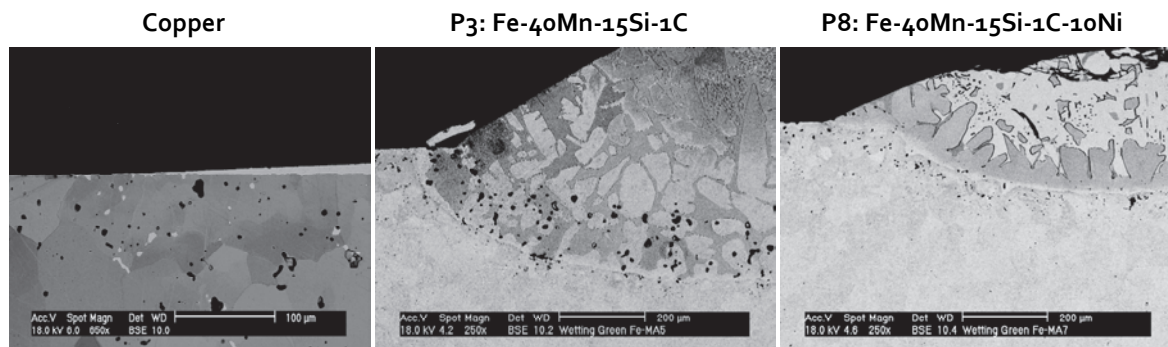


Fig. S-22 Cross section of the samples after wetting experiments in  $N_2$ -10H<sub>2</sub>.

It is well known that for systems presenting dissolutive wetting, the contact angle evolves to lower values as the dissolution process is progressing. This is the case of the prototypes studied for which the very low contact angles achieved are a consequence of the dissolution phenomena taking place in the interface. This dissolution occurs in two stages. Firstly, the liquid dissolves the surface of the substrate that is in direct contact, until the liquid present in the interface is saturated with the composition of the substrate. Afterwards, the so called Marangoni flows take place inside the liquid due to the difference in surface tension between the top and the bottom of the drop. This helps the renewal of the liquid present in the interface and allows further dissolution of the substrate. This latter stage is the longest and leads to crater growth.

### - Wetting under inert atmosphere.

The wetting behavior of the liquid phases was studied as well under inert (Ar) atmosphere. With an Ar atmosphere and an iron substrate which does not contain any carbon, there are no reducing agents available for removing the oxides. Therefore, the presence of an unreduced oxide in the surface of the substrate is most likely.

Fig. S-23 shows the evolution of the contact angles for experiments performed using Cu or P8 under Ar atmosphere. In agreement with the preliminary studies carried out with Cu, under these conditions liquid copper is not able to wet the iron surface, probably due to the presence of an oxide.

The same effect is observed for the liquid master alloy at the beginning of the experiment. However, after a few minutes ( $\approx 5$ min from drop formation) there is a decrease in the contact angle, which evolves and reach very low values ( $<10^\circ$ ). This evolution of the wetting angle is due to the dissolution of the iron oxide layer by the liquid master alloy. The ability of this master alloy to dissolve the iron substrate is due to the chemical compatibility between the iron substrate and the liquid formed.

The conditions used for the wetting experiments performed here represent the worst case scenario proposed, where no reducing agents are available. The fact that the master alloy can wet the iron substrate even under unfavorable conditions reveals one of the benefits of using a liquid with a dissolutive behavior.

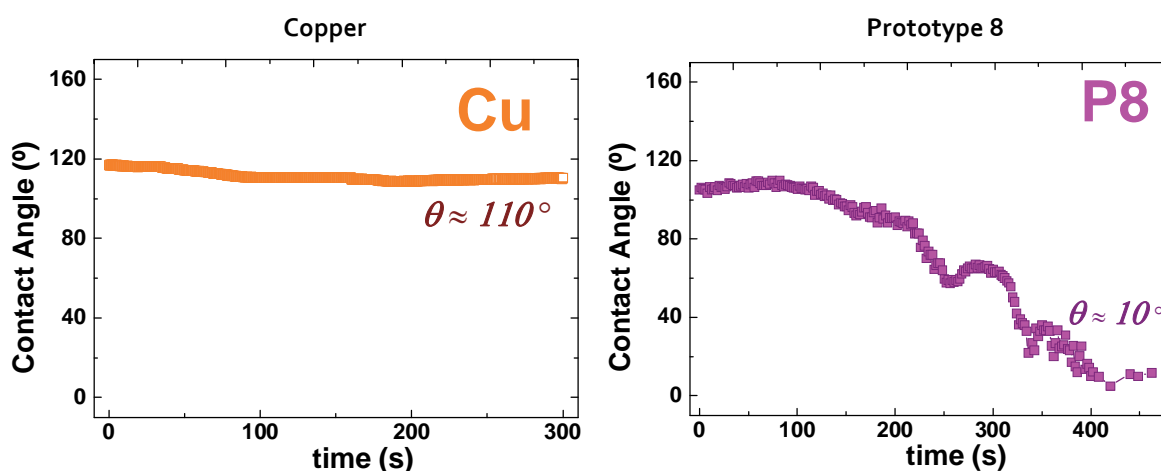


Fig. S-23 Contact Angle evolution under inert (Ar) atmosphere using Fe sintered substrates polished to close surface porosity.



### b.3) Infiltration Experiments.

The ability of the liquid phase to flow and infiltrate in the porous skeleton has been evaluated by locating the liquid former on top of a porous substrate. Once the liquid phase is formed, the evolution of the infiltration is determined by the measure of the drop height. These experiments were carried out in  $N_2-H_2$  atmosphere, and the results are represented by plotting the evolution of the drop height with time (Fig. S-24).

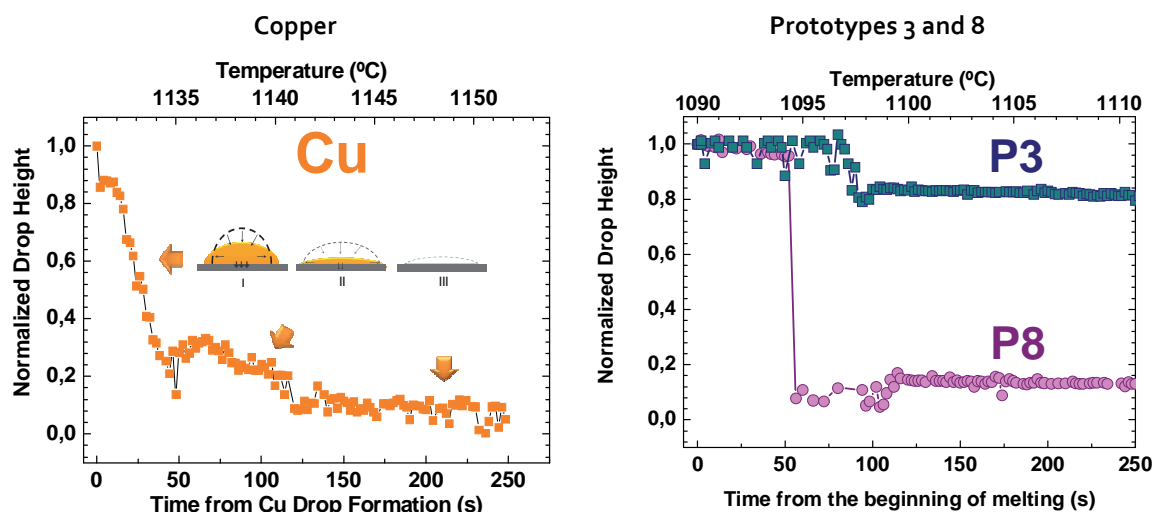


Fig. S-24 Infiltration experiments under  $N_2-10H_2$  atmosphere. Evolution of the Normalized Drop Height from the beginning of the drop formation on the Fe porous substrates.

Liquid copper infiltrates completely in the porous iron, with an infiltration process that takes place in three stages with different kinetics. When the drop is just formed, the infiltration rate is initially very quick. Then, infiltration is momentarily stopped for a few instants and continues afterwards but at a much lower rate. The measurements in the third stage correspond to the completely infiltrated substrate.

For the prototypes, the infiltration curves are represented from the beginning of the melting range. Therefore, the sudden changes in the drop height cannot be associated completely to infiltration processes, but also to the changes in the morphology that happen during melting. For both prototypes, once the drop was formed no further evolution in infiltration was observed. Full infiltration of the liquid phase into the pore structure of the green iron compacts is not achieved for any of the prototypes.

The final state of the infiltrated samples is showed in Fig. S-25. Complete infiltration of copper can be observed. However, for the proposed master alloys, the dissolution of the substrate once the liquid is formed hindered the access to the pore channels.

As the liquid master alloy dissolves iron, the fluidity of the liquid present in the interface might be reduced and so is its ability to penetrate through the pores. Once the liquid is saturated with iron, new phases could start to precipitate which would close the access to the pores. Besides, the cross sections of the wetting systems show, for both liquid formers, a decrease in the porosity below the boundary interface. It is a consequence of a local infiltration-dissolution process and contributes to close the pore channels available at the surface.



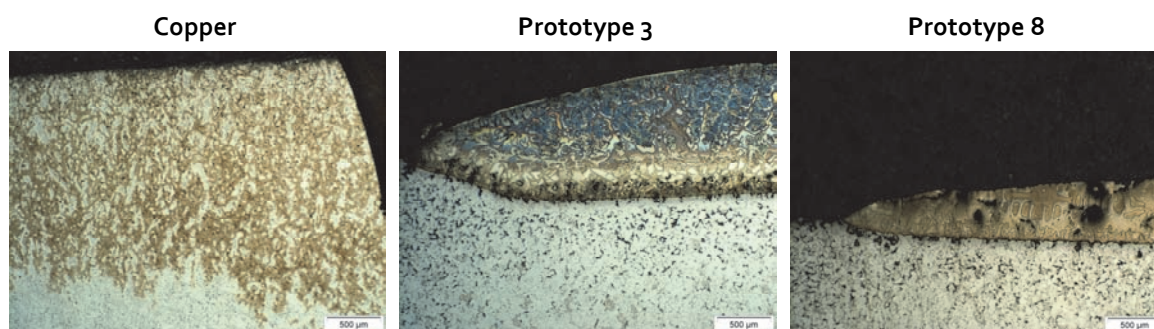


Fig. S-25 Cross section of the samples after infiltration experiments in  $N_2-10H_2$ .

The dissolutive systems studied improve the wetting behavior (even in presence of oxide barriers) and promote the homogenization of the alloying elements. However, due to the limited ability of these dissolutive liquids to infiltrate, a good distribution of the liquid promoter particles within the mixture will be required in order to ensure a proper distribution of the alloying elements in the material.

The characteristics of the master alloys studied made them suitable for applications like brazing where the fluidity of the liquid through interconnected porosity is usually a problem since the capillary forces in the pores tend to pull braze away from the joint interface.

#### 4.1.4 Selection of the compositions to be atomized.

The studies performed with the prototypes allowed to confirm that the melting process is taking place in the range of temperatures predicted by ThermoCalc. Besides, wetting and infiltration experiments depicted the characteristics of the liquid phases that will be formed when using master alloys with a composition similar to that of the prototypes.

In order to continue the study, some of the systems proposed for the prototypes were selected to be gas atomized. Selected prototypes are shown in Table S-10, together with the name given to the atomized powder. At least one system of each family of compositions was selected for the study. Besides, one new system was proposed for atomization which had not been studied as a prototype. This new system contains both Cr and Ni and present 70 w.% of alloying elements, the highest amount in all the systems studied.

Prototype	Alloying System	Atomized Powder
P1	Fe-40Mn-17Si	MA1
P3	Fe-40Mn-15Si-1C	MA2
P4	Fe-36.7Mn-10.4Si-1.3C	MA3
P7	Fe-40Mn-10Si-15Cr-0.5C	MA4
P8	Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni	MA5
-	Fe-40Mn-15Si-1C-10Ni-5Cr	MA6

Table S-10 Master Alloy Prototypes selected to be atomized and names of the atomized powders.

## 4.2 Liquid Phase Formation during sintering.

Sintering in presence of a liquid phase introduces new variables to the sintering process which can affect in a positive or negative way to the final properties. For instance, intensive densification can lead to excessive shrinkage during sintering. This would most likely be positive for mechanical properties, but would ruin completely the dimensional stability required in many applications.

Therefore, the behavior of the liquid phase during sintering will be described here considering the following aspects:

- Interactions of the master alloy with the base powder and graphite that could affect the formation of the liquid phase.
- Dimensional changes due to the liquid formation.
- Evolution in the formation and distribution of the liquid phase.
- Parameters that could modify the effects of the liquid phase: sintering atmosphere, master alloy particle size and heating rates.

### 4.2.1 Melting of the Mater alloy during the sintering process.

During the sintering cycle and due to the promoted diffusion of elements at high temperatures there might be a change in the master alloy composition that affects its melting behavior. In this sense, the most important influence is that of carbon, which presents the highest diffusion rate in iron. The melting of three of the master alloy powders with and without graphite additions was studied through DTA experiments and is presented in Fig. S-26.

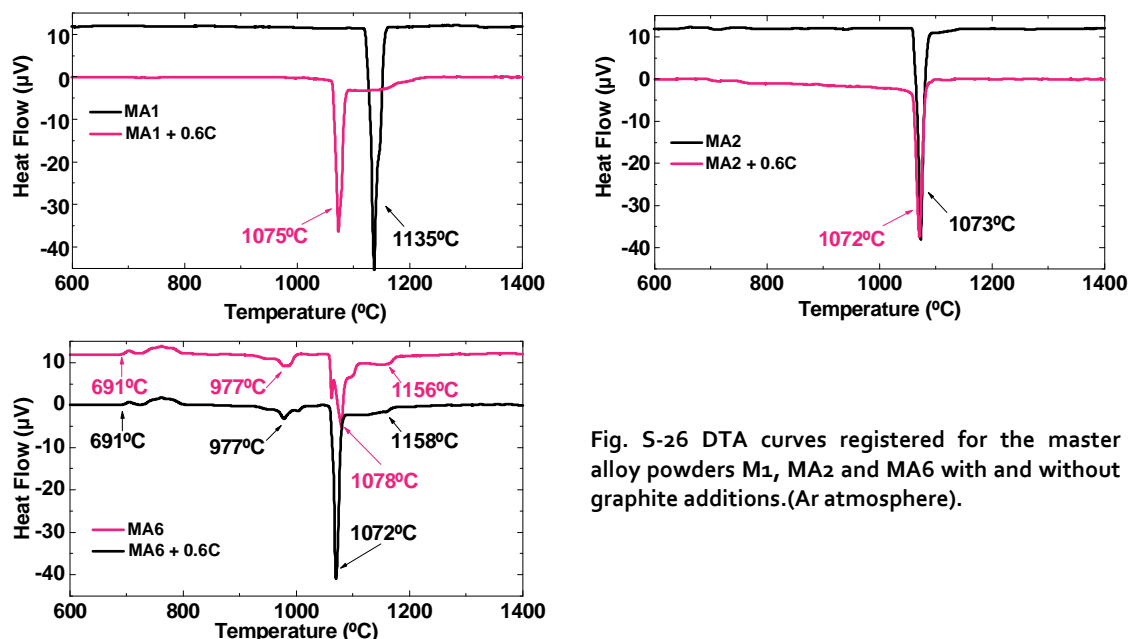


Fig. S-26 DTA curves registered for the master alloy powders M1, MA2 and MA6 with and without graphite additions.(Ar atmosphere).

According to the DTA curves, when no carbon is present in the initial composition of the master alloy (MA1), the temperature where the liquid phase is formed is strongly affected by the addition of graphite. However, for the systems that included carbon in its composition no changes are detected in melting temperatures.

For MA2, both curves are symmetric, and in case of MA6, although some changes are detected in the curve when graphite is added, the critical temperatures are identical. Probably the presence of carbon on the initial composition of the master alloy hinders its diffusion in the master alloy particle and therefore there are no changes on its melting temperatures.

In case of the Fe-Mn-Si system (MA1), the addition of graphite leads to the formation of a liquid phase at lower temperatures. Moreover, the temperatures of liquid phase formation are found to be similar to those obtained with the Fe-Mn-Si-C master alloy (MA2). Therefore, for compositions in the range of those studied here, the addition of small amounts of carbon (<1w.%) either in the initial master alloy composition or by addition of graphite, helps to reduce the melting point and ensures the formation of a liquid phase at the sintering temperature

Including carbon in the composition of the master alloy can be useful to avoid changes in the melting behavior due to the diffusion of carbon. At least the introduction of small amounts of carbon in the system Fe-Mn-Si-C has proved to improve its reliability.

With the aim of understanding the interaction between all of the elements in the mix, thermal analyses were performed on mixes with different base powders. Fig. S-27 shows the DTA curve of steels containing either plain iron, prealloyed iron, or carbonyl iron as base powder, and increasing amounts of master alloy.

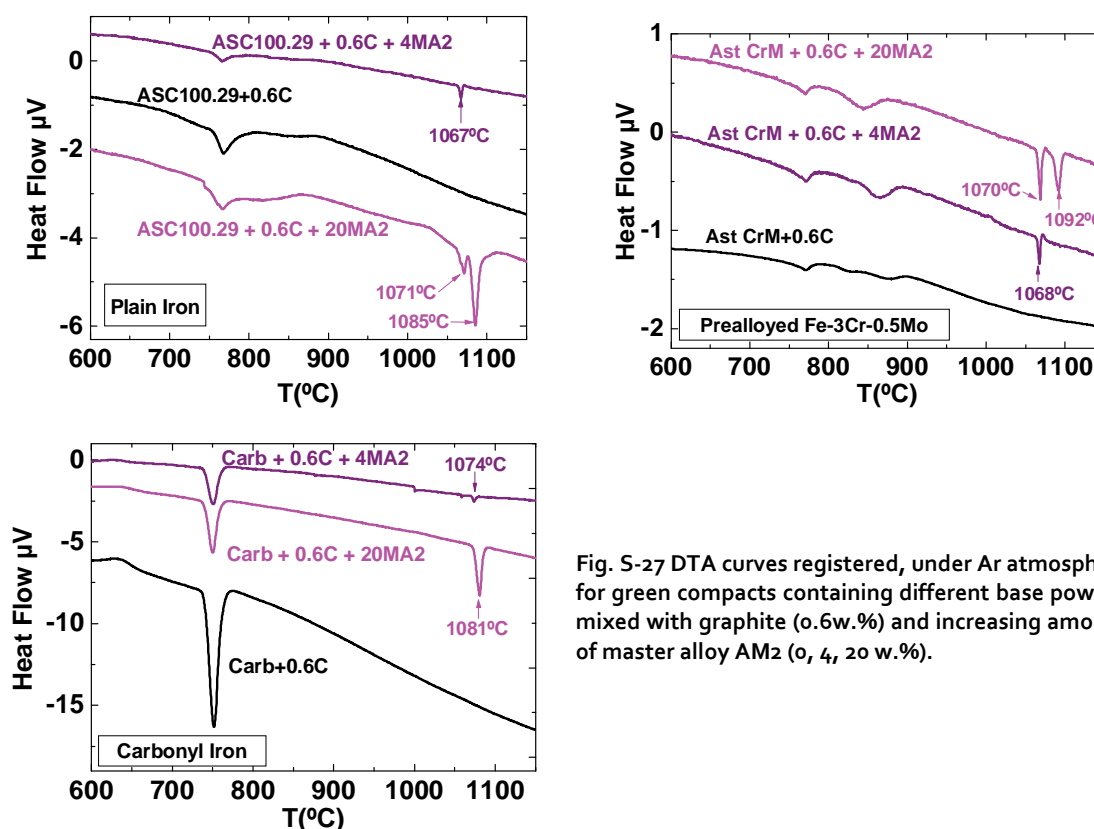


Fig. S-27 DTA curves registered, under Ar atmosphere, for green compacts containing different base powders mixed with graphite (0.6w.%) and increasing amounts of master alloy AM2 (0, 4, 20 w.%).

The results are similar for all base powders, which indicate that the chemical composition of the base powder is not affecting the melting behavior of the master alloy. If no master alloy is added only the  $\alpha \rightarrow \gamma$  transition is observed in the range of temperatures studied. Adding 4%w. of master alloy an additional endothermic peak is found at the melting temperature of the master alloy. When the amount of master alloy is increased to 20%w., two endothermic peaks are observed.

The first endothermic transformation occurs at the melting temperature of the master alloy, and the second one a few degrees above. The emergence of this second endothermic transformation is linked to the presence of a higher amount of liquid in the mix (higher master alloy content), and is very likely associated with the dissolution of the base powder being emphasized when the amount of dissolving liquid increases.

When carbonyl powder is used, the second endothermic peak overlaps with the first one and only one broad peak is detected. Carbonyl powder has the lowest particle size, thus, the more iron surface available for dissolution accelerates the process.

The slight differences detected between atomized plain iron and prealloyed iron might be a consequence of the different oxides present in the surface of these powders. While iron oxides in the surface of ASC100.29 plain iron powder are reduced at temperatures around 700°C under Ar atmosphere, the reduction of the oxides present in prealloyed Astaloy CrM powder is shifted to higher temperatures (over 1000°C) due to the formation of more stable oxides<sup>[44]</sup>. Upon liquid formation, the presence of a cleaner surface in plain iron powder improves the wetting behavior and might promote dissolutive processes.

In order to understand the phenomena taking place during the liquid phase formation, step sintering experiments were carried out at intermediate temperatures of the heating stage. After 2min sintering at the selected temperatures, rapid cooling was applied to freeze any liquid phase formed. The temperatures were selected based on the dilatometry curve in Fig. S-28, and are described in Table S-11.

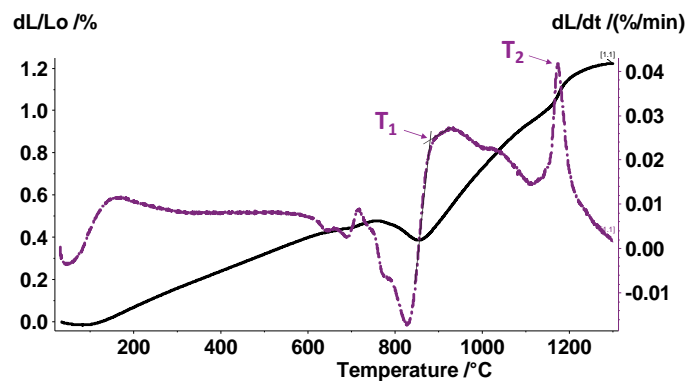


Fig. S-28 Dilatometry curve and its derivative. T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub> represent the critical temperatures considered for the design of the step sintering experiments.

	Temperature	Features
Stage 1	T <sub>1</sub>	End of $\alpha \rightarrow \gamma$ transition
Stage 2	T <sub>2</sub> + 10°	10° over the liquid formation
Stage 3	T <sub>2</sub> + 50°	50° over the liquid formation
Stage 4	1250 <sup>a</sup>	High sintering temperature.

Table S-11 Stages considered in the Step Sintering studies.

Dilatometry curves obtained after step sintering experiments are represented in Fig. S-29. From these curves it is evident that the samples in step 1 were cooled just after  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation, and in steps 2 and 3 close after the change in the slope. Step 4 simulates the state of the material when the common high sintering temperature (1250°C) is reached.

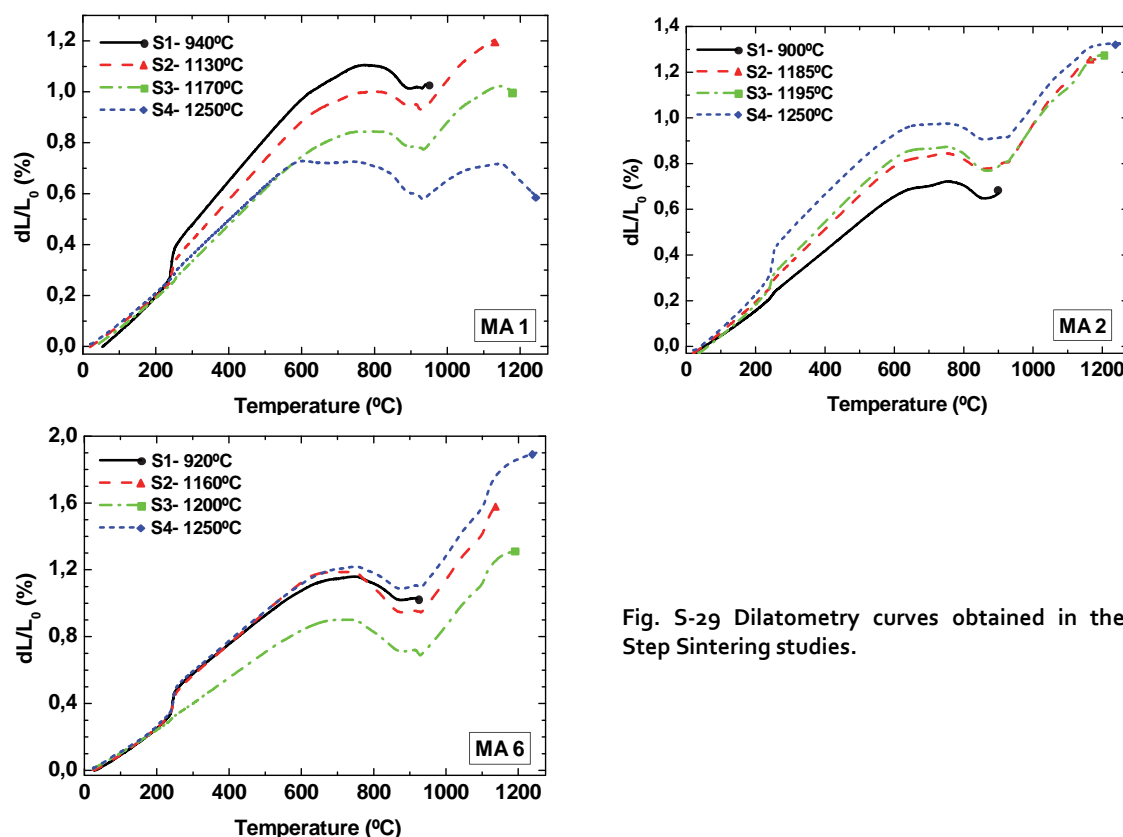


Fig. S-29 Dilatometry curves obtained in the Step Sintering studies.

Micrographs of the samples obtained after step sintering experiments are shown in Fig. S-30. Images of stage 1 evidences that carbon, introduced in the mix as graphite, is completely distributed within the mix long before melting of the master alloy. Stages 2 and 3 show the evolution of the melting process. It is clearly seen how even before the end of the melting process, the liquid available has already started to dissolve the surface of the iron base powder. An increase in the sintering temperature is helping to complete the melting of the master alloy particles and is always accompanied by dissolution of the surrounding base powder. At high sintering temperatures, the master alloy particles melted completely and high alloyed areas are noticeable around the secondary porosity left. The interrupted sintering experiments confirm the efficiency of the liquid phase formed for promoting the introduction of the alloying elements in the base powder particles, which is somehow helped by the dissolution phenomena. These features are hardly appreciated when using MA1, due to the lower particle size of the master alloy used.



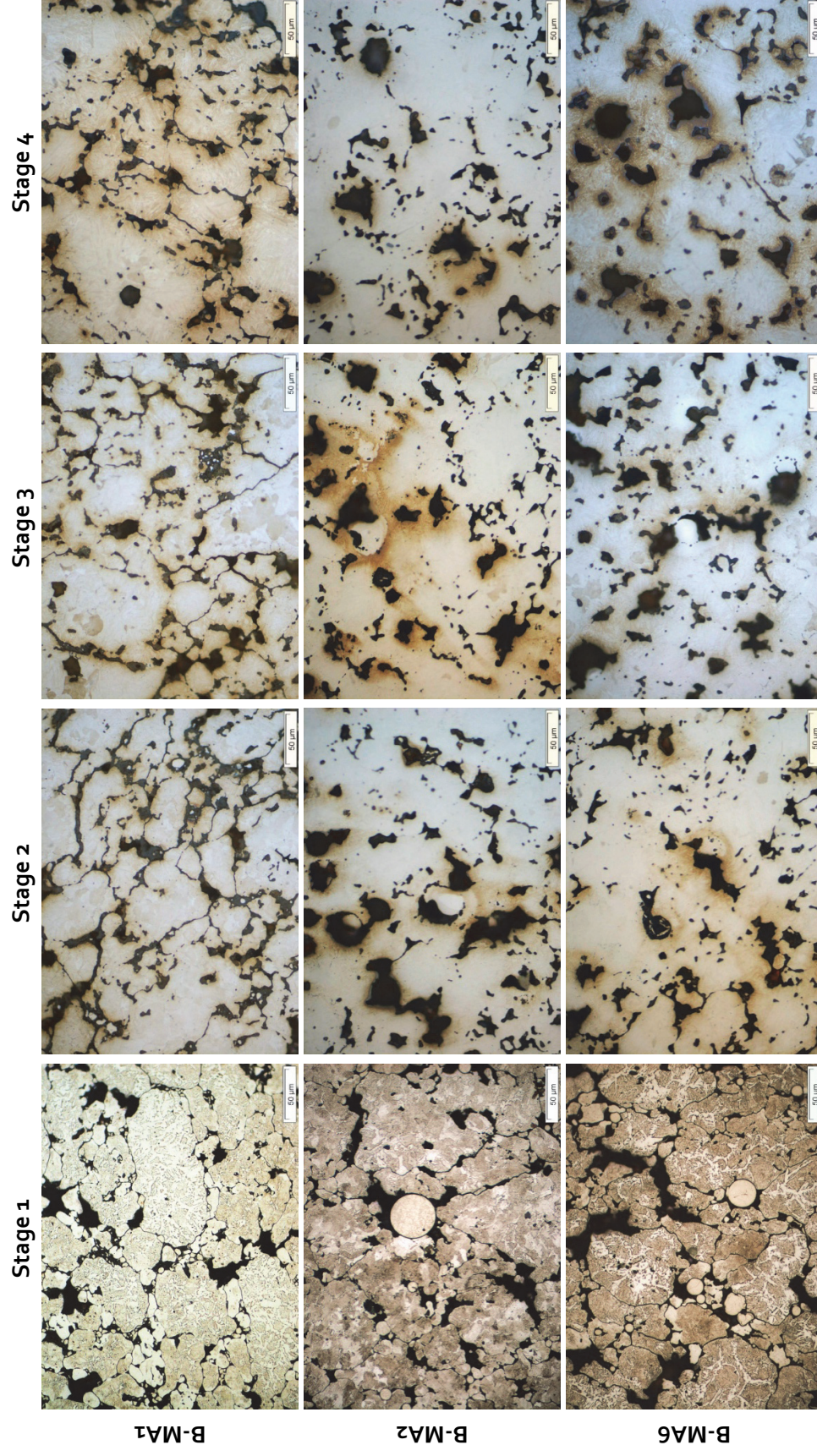


Fig. S-30 Micrographs of the samples after Step Sintering experiments (etched with Nital 2%).

#### 4.2.2 Effect of liquid phase formation on dimensional stability.

The formation of a liquid phase usually has an influence on the dimensional changes that the sample undergoes during the sintering cycle. The dilatometry curve obtained for green compacts containing 4%w MA2 and plain iron as base powder is presented in Fig. S-31.

An abrupt change in the slope of the dilatometry curve (represented as  $\Delta_1$ ) is taking place during the heating cycle. This change in the slope is clearly seen in the derivative of the curve and is associated with liquid phase formation.

The second dimensional change corresponds with isothermal shrinkage and is indicated as  $\Delta_2$ . This latter is not directly related with liquid phase formation, but with the effective diffusion of elements and the formation and growth of the sintering necks.

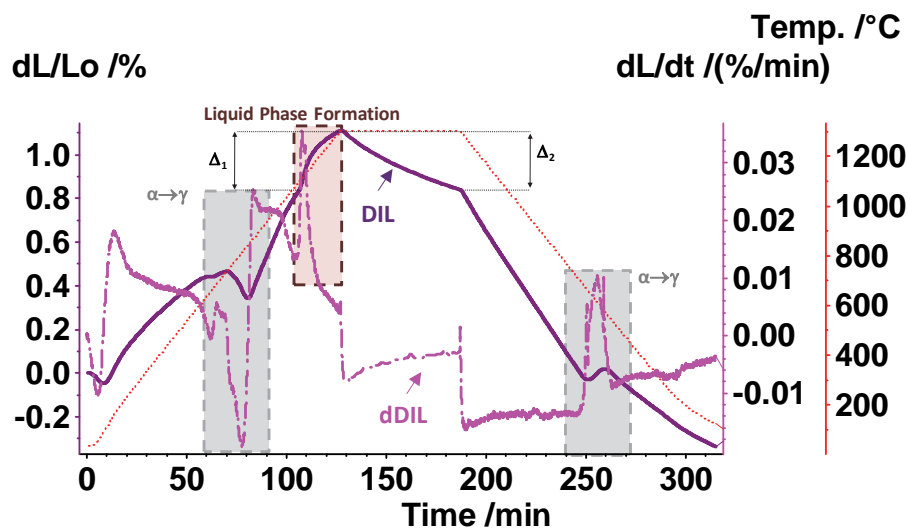


Fig. S-31 Dilatometry curve and its derivative for compacts containing Fe-4MA2-0.6C under Ar atmosphere.  $\Delta_1$ = swelling due to liquid phase formation.  $\Delta_2$ = isothermal shrinkage.

The formation of the liquid phase was detected in the dilatometry curve of modified steels as a sudden increase in the slope. This phenomena is similar to the typical “Copper swelling” observed upon liquid formation in steels containing Cu <sup>[45]</sup>. Dimensional changes taking place during sintering are usually explained by solubility ratios: if the solubility of liquid in the solid phase is higher than the solubility of the solid in the liquid phase, swelling effects take place. However, the liquid phases studied here are more similar to systems such as W-Ni <sup>[46]</sup> or W-Cu <sup>[47]</sup> for which the solubility of the solid in the liquid is predominant. In such systems the formation of a liquid phase is characterized by a sudden shrinkage of the samples due to rearrangement induced in the solid powder particles.

On the other hand, shrinkage is usually associated with systems with a good wetting behavior <sup>[48]</sup>. In fact, the swelling effect observed here might indicate that the first liquid formed is non-wetting<sup>[48]</sup>. The non-wetting condition is possible (at least locally) if the liquid is initially in contact with an iron oxide layer since, as it was shown before, the liquid master alloy does not wet the iron oxide. The non-wetting conditions would therefore be present in areas of unreduced iron oxide.

### a) Effect of the atmosphere.

In order to understand the effect of iron oxides reduction in the dimensional changes taking place upon liquid formation, dilatometry experiments were performed under inert (Ar) and reducing ( $H_2$ ) atmosphere. The derivative of the dilatometry curves obtained when adding master alloys MA1, MA2 and MA6 are represented in Fig. S-32. Generally, sintering in  $H_2$  leads to slightly less pronounced changes in the slope (less swelling) than sintering in Ar. This is in agreement with the better reduction of the iron oxides achieved when sintering in  $H_2$ .

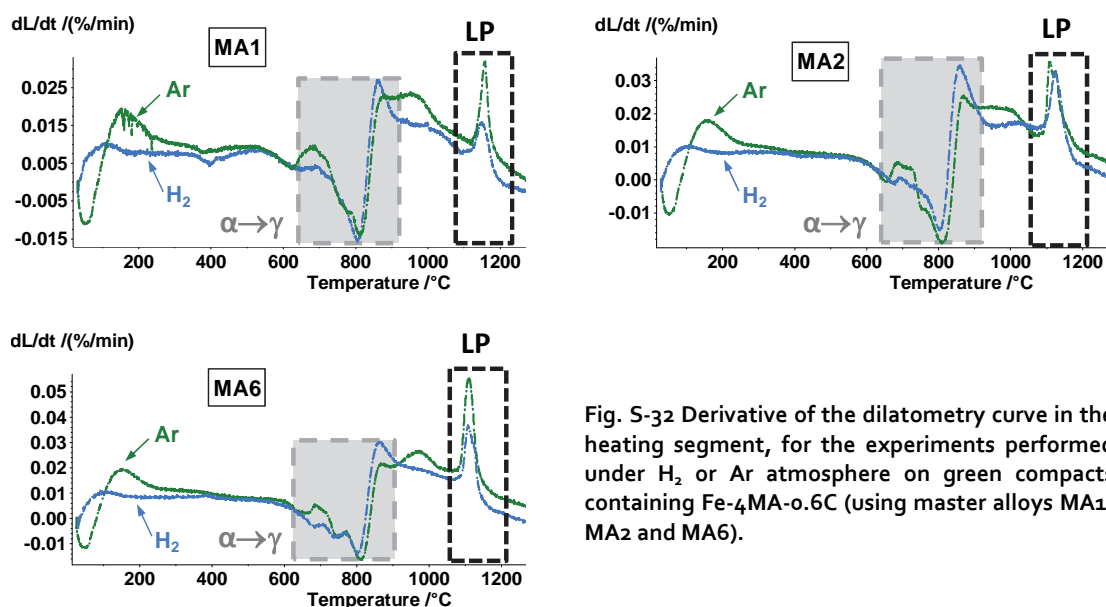


Fig. S-32 Derivative of the dilatometry curve in the heating segment, for the experiments performed under  $H_2$  or Ar atmosphere on green compacts containing Fe-4MA-0.6C (using master alloys MA1, MA2 and MA6).

The dimensional changes caused by the formation of the liquid phase and by isothermal shrinkage ( $\Delta_1$  and  $\Delta_2$  in Fig. S-31) have been measured from the dilatometry curves, and the values are presented in Table S-12.

	$\Delta_1$ (%): Swelling due to Liquid Phase Formation		$\Delta_2$ (%): Shrinkage during isothermal stage	
	Ar	$H_2$	Ar	$H_2$
MA1: Fe-40Mn-17Si	0.14	0.07	-0.41	-0.46
MA2: Fe-40Mn-15Si-1C	0.27	0.16	-0.27	-0.38
MA3: Fe-40Mn-15Si-1C-5Cr-10Ni	0.32	0.15	-0.29	-0.47

Table S-12 Extent of the dimensional changes due to liquid phase formation  $\Delta_1$  and isothermal shrinkage  $\Delta_2$  under Ar and  $H_2$  atmosphere for steels containing Fe-4MA-0.6C (master alloys MA1, MA2 and MA6).

The values from Table S-12 show that swelling under Ar atmosphere is almost double of the swelling observed when sintering in  $H_2$ . This supports the hypothesis that swelling is somehow linked with the presence of unreduced iron oxide, most likely because of the poor wetting of the liquid phases on the unreduced iron oxide.

The effect of the atmosphere is reflected as well in the values of isothermal shrinkage ( $\Delta_2$ ), which is usually higher in  $H_2$  atmosphere. The more effective reduction of the iron oxides under  $H_2$  promotes the formation and growth of the sintering necks.



### b) Effect of master alloy particle size.

The effect of the master alloy particle size on the dimensional changes taking place during sintering was studied by performing dilatometry experiments on samples containing master alloys with a very different particle size ( $<45\ \mu\text{m}$  and  $>125\ \mu\text{m}$ ), and samples without any addition of master alloy. The derivatives of the dilatometry curves obtained are represented in Fig. S-33.

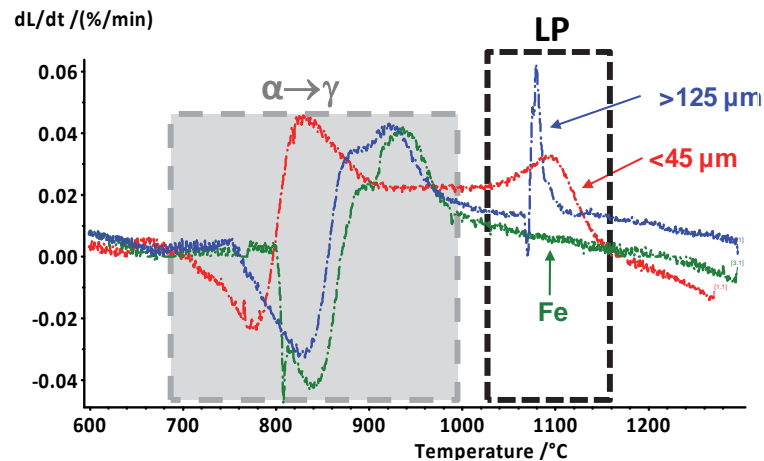


Fig. S-33 Derivative of the dilatometry curve in the heating segment, for experiments performed under Ar atmosphere on green compacts containing Fe-0.6C and Fe-4MA2-0.6C. Two master alloy particle sizes were used:  $<45\ \mu\text{m}$  and  $>125\ \mu\text{m}$ . Heating rate  $10^\circ/\text{min}$ .

With master alloy additions, a change in the slope is detected upon liquid formation. The magnitude of the change in the slope is higher and the change is more abrupt the higher the master alloy particle size.

When the melting point is reached, the amount of liquid phase locally concentrated is higher when using coarse master alloy particles. Thus, the interactions between liquid and solid particles are more intense. Finer master alloy particles, however, provide small amounts of liquid phase well distributed among the compact which helps to improve dimensional stability.

### c) Effect of the heating rate.

The effect of the heating rate was studied by performing dilatometry experiments with different heating rates, and observing the changes in swelling. Fig. S-34 represents the dilatometry curves of steels containing master alloys with two different particle sizes heated at three different rates: 2 °C/min, 5 °C/min and 10 °C/min.

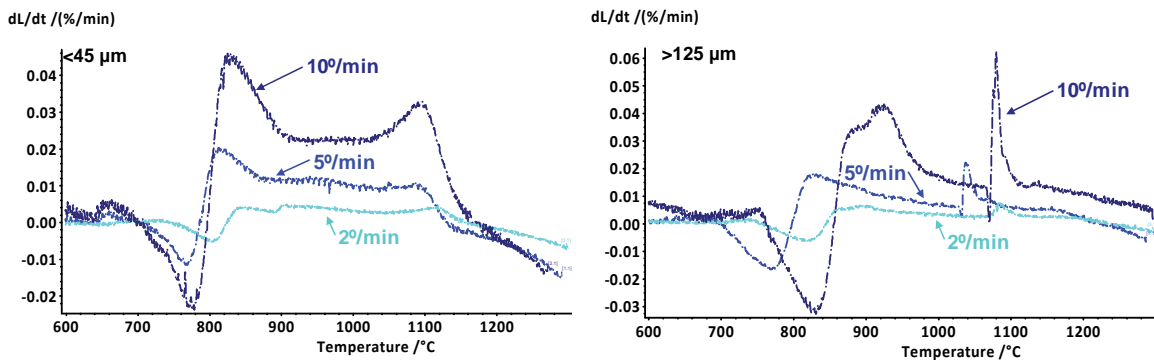


Fig. S-34 Derivative of the dilatometry curve in the heating segment, for experiments performed under Ar atmosphere on green compacts containing Fe-4MA2-o.6C, using three different heating rates: 2 °C/min, 5 °C/min y 10 °C/min. Master Alloy particle size Left: <45 μm, Right: > 125 μm.

For both steels, decreasing the heating rate the peaks detected in the derivative reduce their intensity. Considering that the master alloys used do not have a congruent melting point, slower heating rates will entail a slow and progressive formation of the liquid phase, and this avoids sudden changes in the dimensions of the steel.

### 4.3 Oxidation/Reduction processes during sintering.

One of the challenges posed in this thesis is to understand the requirements needed for successfully sintering steels containing elements with a high affinity for oxygen. Therefore, different studies have been carried out with the aim of describing the oxidation/reduction processes that take place when sintering steels modified with master alloy additions:

- Firstly, the oxides present in the surface of the master alloy particle are studied through XPS experiments and microscopical examination. Besides, the reduction/oxidation processes characteristic of the master alloy powder particles is evaluated using thermal analyses.
- Once the characteristic reduction processes of the master alloy powder are known, it is mixed with a base powder and with graphite. The aim is to find the changes in the typical reduction/oxidation stages of each element as a consequence of the interactions between the components. The whole picture of the processes occurring during sintering is obtained by performing studies under different atmospheres.
- Finally, the fracture surface of steels sintered under different conditions is analyzed to describe the morphology and distribution of the oxides present in the final product and its possible effect on mechanical properties.

#### 4.3.1 Oxides in the Master Alloy powder.

##### a) Chemical composition and morphology of the surface oxides.

The chemical composition of the master alloy powder surface is analyzed by XPS analyses. The XPS survey spectrum of two fractions of master alloy powder MA2 with different particle sizes are shown in Fig. S-35.

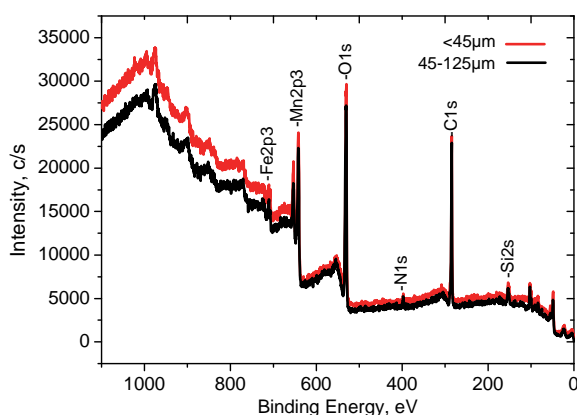


Fig. S-35 XPS survey scan on the master alloy powder surface (MA2) for two fractions of powder: <45  $\mu\text{m}$  and 45-125  $\mu\text{m}$ .

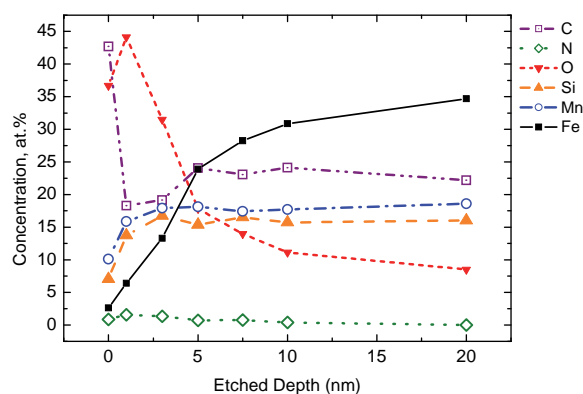


Fig. S-36 Composition profile of the master alloy powder MA2 (45-125  $\mu\text{m}$ ).

The most intense peaks detected at the surface correspond to the elements Fe (Fe2p), Mn (Mn2p), O (O1s), C (C1s) and Si (Si2s). Traces of N (N1s) were registered, probably due to some nitrogen pick up during the atomization process.

The results from the surface analyses are identical for both powder fractions, indicating that the surface composition is not significantly affected by the particle size.

The concentration profile for the coarser powder fraction (45-125  $\mu\text{m}$ ) is represented in Fig. S-36. The high carbon content in the surface is due to the presence of adsorbed species and is easily removed by slight ion etching to 1 nm. The oxygen concentration decreases continuously with the sputter depth, reaching approximately 10 (at.%) at 20 nm depth. The carbon concentration reaches a nearly constant value of 24 (at.%) already at 5 nm depth. The differences between the concentration of these elements in the bulk material (Table S-13) and the concentration in the surface after ion etching to 20 nm, reveal an important enrichment of the outer powder layer with C and O.

Fe	Mn	Si	C	O
Bal.	34	25	4	<0.5

Table S-13 Master alloy MA2 composition in at.%.

Narrow scans over the binding energies of interest for the elements forming oxides are shown in Fig. S-37. Shifting in the binding energies allows to identify the chemical state of these elements and to deconvolute the corresponding contribution of each state to the total intensity of the measured peak<sup>[49]</sup>. In all cases, metallic signals are detected in the surface of the as-atomized powder, and the intensity of these metallic peaks increases with the sputter depth.

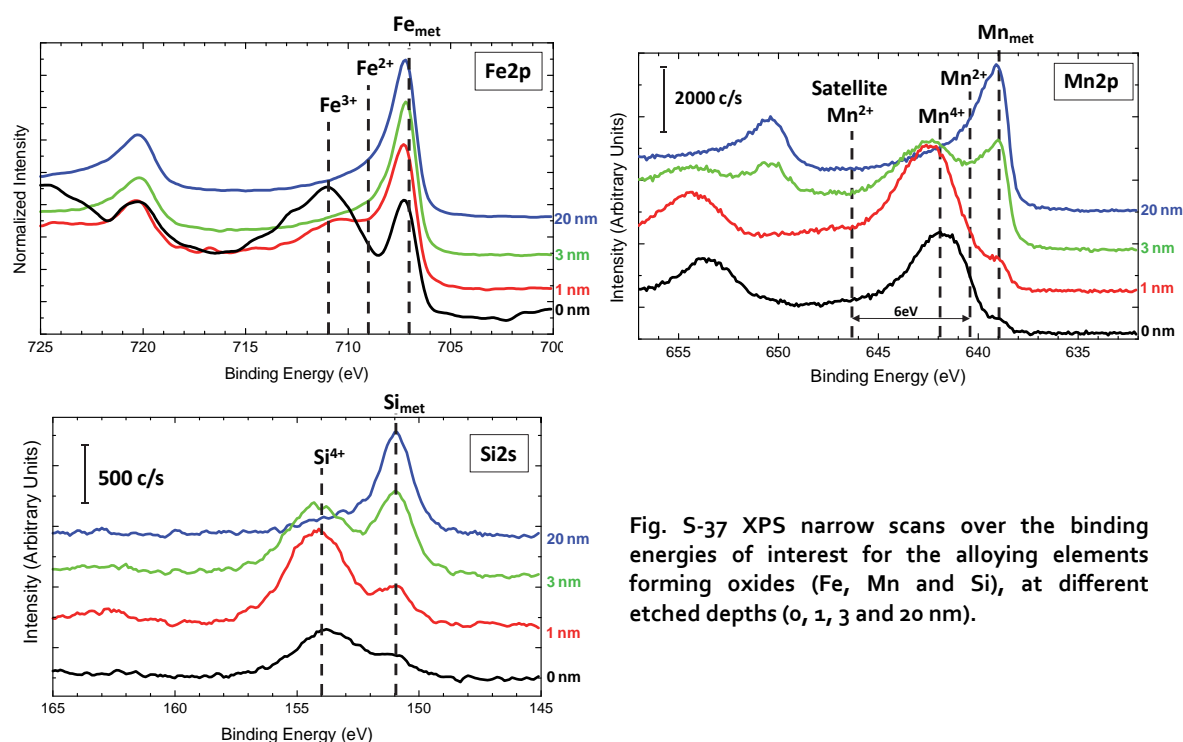


Fig. S-37 XPS narrow scans over the binding energies of interest for the alloying elements forming oxides (Fe, Mn and Si), at different etched depths (0, 1, 3 and 20 nm).

The normalized intensity has been represented for the iron signal in order to stand out clearly the significant differences in intensity at increasing sputter depths.

According to the narrow scan for iron, the dominant oxidation state would be  $\text{Fe}^{3+}$  (711 eV), with some contribution of  $\text{Fe}^{2+}$  (709 eV).

In case of Mn, due to the small differences in the binding energy of  $\text{Mn}^{2+}$  (~640.5 eV) and  $\text{Mn}^{4+}$  (~642 eV) the dominant oxidation state is difficult to determine. When  $\text{Mn}^{2+}$  is present, a satellite peak should be found 6 eV over the binding energy of  $\text{Mn}^{2+}$  [50]. Here, the major contribution to the oxide seems to come from  $\text{Mn}^{4+}$ .

Si is mainly present at the surface as  $\text{Si}^{4+}$  (154 eV), with some contribution of metallic state  $\text{Si}^{\text{met}}$  (151 eV).

For both Mn and Si, the intensity of the metallic peak increases with the sputter depth, and the signal at 20 nm depth corresponds mainly to the metallic state.

The relative intensity of the metallic peaks of Fe, Mn and Si obtained after deconvolution of the different contributions are represented in Fig. S-38. In the iron signal, the contribution of the metallic peak in the surface of the as atomized powder represents 40 % of the total peak-area, and increases to 80 % with only 1 nm etching. Sputtering up to 3 nm, the contribution of the iron oxide is completely removed. These results indicate that the oxide layer covering the surface might be of approximately 1 nm depth (i.e. 1-2 monolayers).

The metallic contribution of Mn and Si increases rapidly when etching from 1 to 5 nm. Afterwards the growth rate is lower, and at 20 nm depth the oxide contribution is approximately 10 % for both Mn and Si.

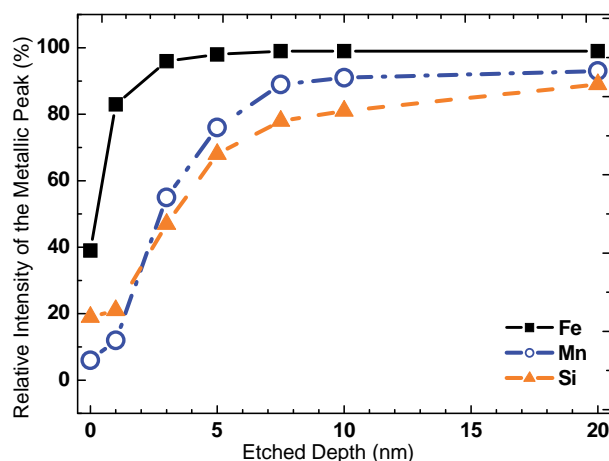


Fig. S-38 Relative Intensity of the Metallic Peak.

Fig. S-39 shows an image of the master alloy particle surface obtained by SEM. Agglomerations of particulate oxide inclusions are present in specific areas of the particle surface. Combining the information obtained from both XPS and SEM techniques it can be stated that the chemical composition of the master alloy particle surface is heterogeneous and might consist from a thin iron surface layer of around 1 nm depth, with some areas containing agglomeration of Mn/Si particulate oxides.

This is in agreement with several studies performed on iron based powder particles, in which the morphology of the oxides consist on an iron surface layer with inclusions of particulate compounds of more stable oxides [33, 49, 51-58].

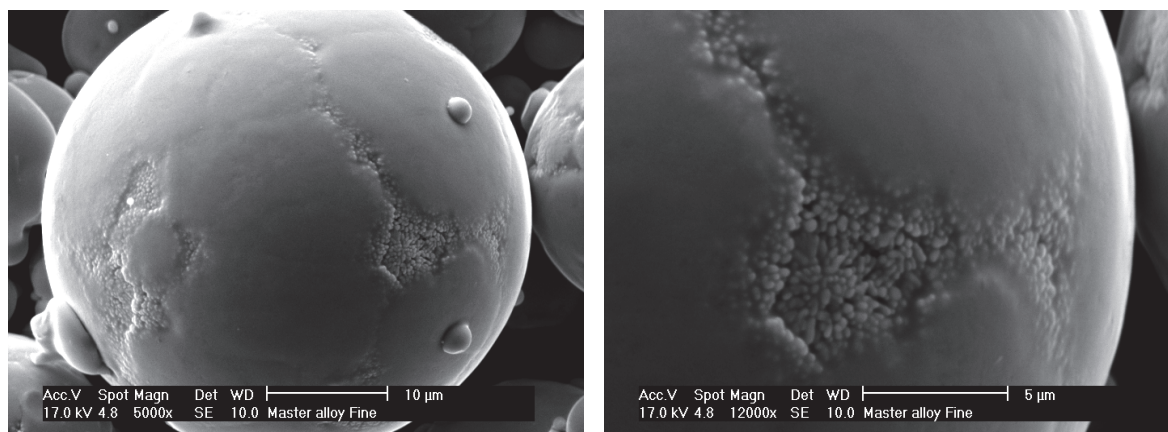


Fig. S-39. SEM images of the master alloy powders MA2 (left). Detailed image of the particulate oxides formed on the surface (right).

#### b) Characteristic Oxidation/Reduction stages in the master alloy.

The reduction stages typical of the master alloy powder have been identified by thermogravimetric analyses. This type of analyses allows determining the temperature ranges where a mass loss is detected in the sample, and these mass losses have been associated with reduction processes.

Three of the master alloy powders were analyzed and the thermogravimetry curves together with their derivatives are presented in Fig. S-40. The derivative of the thermogravimetry curve clearly shows the temperature range where the mass loss is taking place. The magnitude of the mass loss (in %) can be quantified from the thermogravimetry curve.

Since the experiments were performed under Ar atmosphere, in absence of carbon there are no reducing agents available in the system. This is clearly seen in the curves corresponding to the master alloy without graphite additions, where no significant mass losses are detected. Not even master alloys MA2 and MA16, which contain 1 %w. C on its initial composition, show considerable mass losses. Therefore, the carbon introduced in the composition of the master alloy is not actively acting as a reducing agent, and graphite is needed for significant reduction of the oxides.

The approximate temperatures where the reductions are taking place, together with the mass loss detected on each stage are presented in Table S-14. Three reduction stages can be defined for MA1 and MA2 with graphite additions. The temperature ranges where these reductions take place can be clearly seen on the derivative of the thermogravimetry curves, and are very similar for both master alloys.

The first reduction stage provides only a slight mass loss and is probably associated with the carbothermal reduction of the iron oxide present in the surface of the master alloy powder. The second and third reduction stages represent the most important mass losses and are most likely linked to the reduction of highly stable oxides. The presence of a second and third stage suggests that, apart from iron oxide, there might be at least two types of oxides with different thermal stability.

Master alloy MA6, which contains Cr, shows only one mass loss at relatively high temperatures ( $\sim 1160^{\circ}\text{C}$ ). The disappearance of some of the reduction stages is probably associated with the presence of Cr, which is contributing to shift the reduction processes to higher temperatures. This same effect has been observed for prealloyed iron powders containing Cr, for which the reduction stages typical of Fe powders are shifted to higher temperatures. This phenomenon has been associated with a transformation process from less stable to more stable oxides <sup>[59, 60]</sup>.

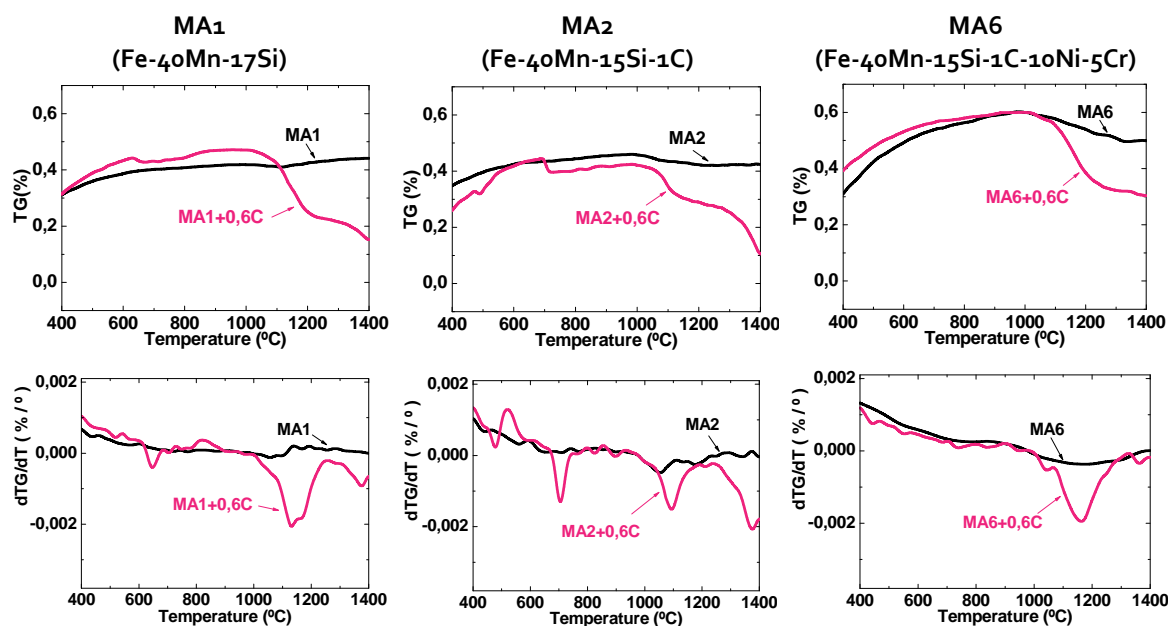


Fig. S-40. Thermogravimetry curves and their derivatives for the master alloy powders MA1, MA2 and MA6 analyzed under Ar atmosphere. The experiments were performed on loose master alloy powders with and without graphite additions.

Composition		Mass loss		
		Stage	$T^a(^{\circ}\text{C})$	$\Delta m$ (%)
MA1 + C	Fe-40Mn-17Si	I	$\sim 650$	-0.02
		II	1100-1200	-0.2
		III	$\sim 1370$	-0.1
MA2 + C	Fe-40Mn-15Si-1C	I	$\sim 700$	-0.05
		II	$\sim 1100$	-0.1
		III	$\sim 1370$	-0.2
MA6 + C	Fe-40Mn-15Si-1C-15Cr-10Ni	I	-	-
		II	$\sim 1160$	-0.3
		III	-	-

Table S-14. Magnitude of the mass loss (in %) detected at different temperatures in thermogravimetric analyses performed on mixes containing master alloy and 0.6 w.% graphite.

### 4.3.2 Effect of adding master alloy to a base powder.

When sintering mixes containing base powder and master alloy it must be considered that each component present oxides, and therefore will undergo its own reduction processes. However, the interaction among the different components of the mix, as well as the interaction with the reduction products released to the sintering atmosphere can modify the reactions taking place.

Fig. S-41 show the thermogravimetric curves of steel compacts containing three different master alloys mixed with water atomized iron powder (grade ASC100.29 Högånäs, Sweden).

The reduction stages typical of the iron base powder are clearly seen in the thermogravimetry curve (Fe+0.6C), and have been previously described by other authors to evolve as follows <sup>[44, 61-63]</sup>. There is a first reduction stage at approximately 700°C which corresponds with the carbothermal reduction of iron surface oxides. Afterwards, a second mass loss is starting at approximately 1000°C and has been associated with the reduction of internal or more stable oxides.

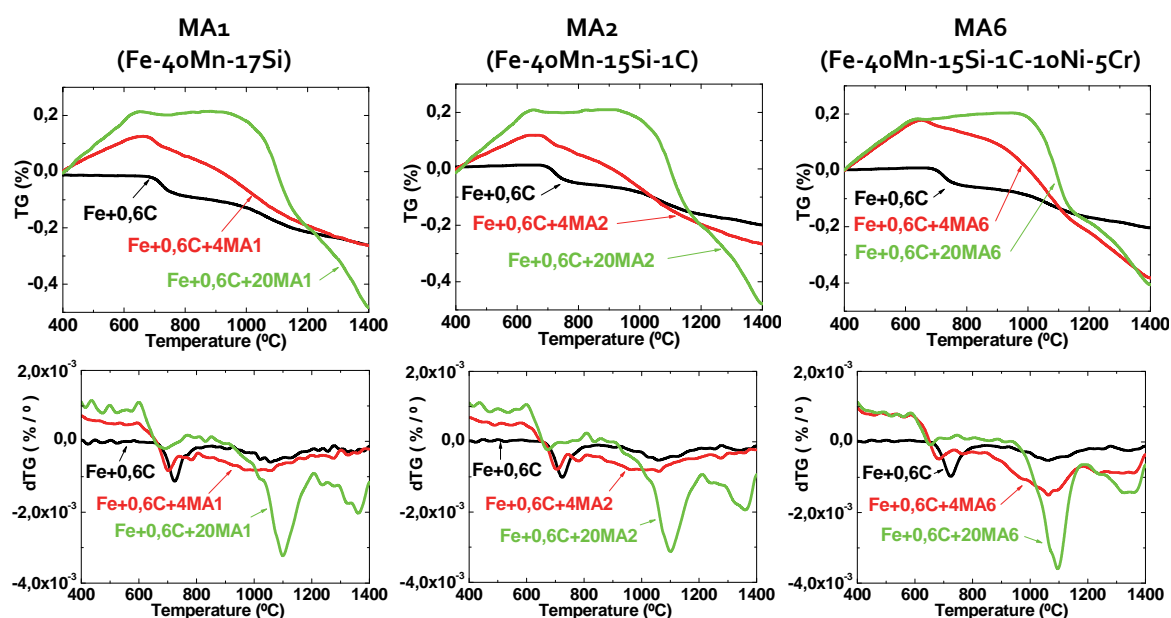


Fig. S-41. Thermogravimetric curves (and derivatives) for steels containing master alloys MA1, MA2 and MA6 analyzed under Ar atmosphere.

When increasing amounts of master alloy are added to the base powder, the first reduction stage (at 700°C) progressively disappears, and the second stage is shifted to slightly higher temperatures. The more master alloy is added to the mix, the more similar the reduction stages are to those characteristic from the master alloy powder. With high master alloy contents, the third reduction stage typical of the master alloy powder is detected, but the reduction stage at 700°C is almost completely absent.

Similar experiments have been carried out mixing MA2 with three different base powders, but in this case the degassing process was monitored as well. In the degassing experiments, m28 can be associated with CO, since a parallel signal was detected for m44 (CO<sub>2</sub>) and m12 (C) (at a lower intensity), and these three species are linked by the Boudouard's equilibrium <sup>[44, 63]</sup>.



As can be seen in Fig. S-42, the spectra of mass m28 (CO) is symmetric to the derivative of the dilatometry curve. This indicates that the mass losses registered are connected with carbothermal reduction of the oxides.

It is clear, for the three base powders studied, that the reduction processes typical of the base powder are strongly modified by the presence of master alloy.

With atomized iron and carbonyl iron powder, the changes follow a similar trend. As described before, when increasing the amount of master alloy, the first reduction stage at 600-700°C which corresponds with the reduction of surface iron oxides decreases in intensity, and the reduction peaks become more similar to those of the master alloy.

In case of prealloyed powder, the reduction peaks typical of the base powder are modified as well. However, in this case the reduction stages with high amounts of master alloy are not those of the master alloy powder but are shifted to even higher temperatures. This could indicate that the Cr present in the base powder contributes to the formation of oxides with a very high stability that are reduced at temperatures higher than 1400°C.

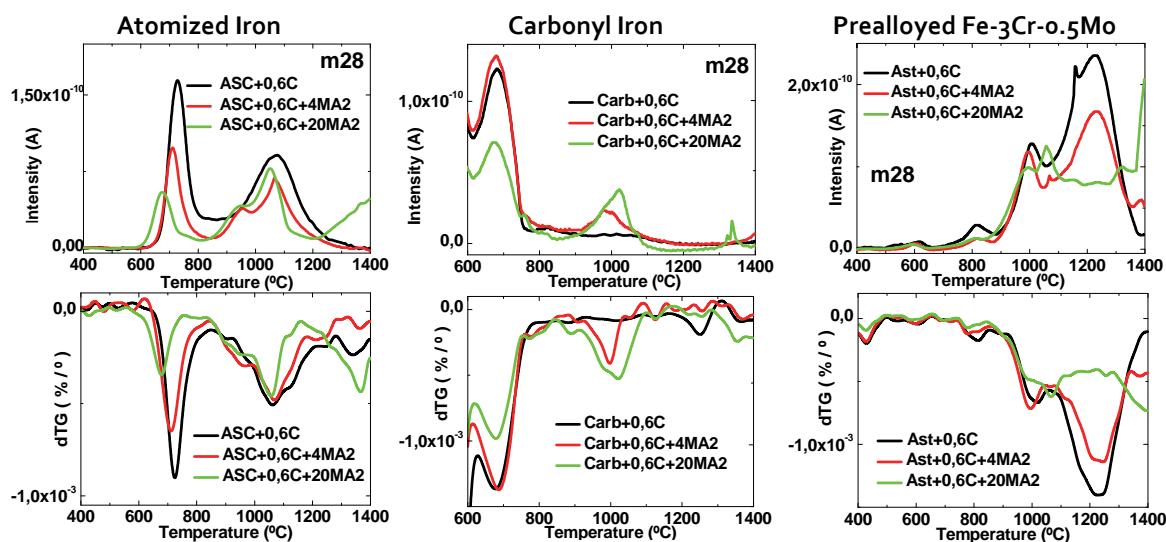


Fig. S-42. Thermal analyses under Ar atmosphere of steels containing master alloy MA2. Up: Degassing curve for mass 28 (CO). Down: derivative of the thermogravimetric curve.

### 4.3.3 Effect of the sintering atmosphere.

A better understanding of the different oxidation/reduction reactions can be gained from studying the degassing processes under different atmospheres. With that aim, dilatometry analyses coupled with mass spectrometry were performed on steel compacts containing small additions (4 %w.) of the master alloys MA1, MA2 and MA6, under inert (Ar) or reducing ( $H_2$ ) atmospheres (Fig. S-43).

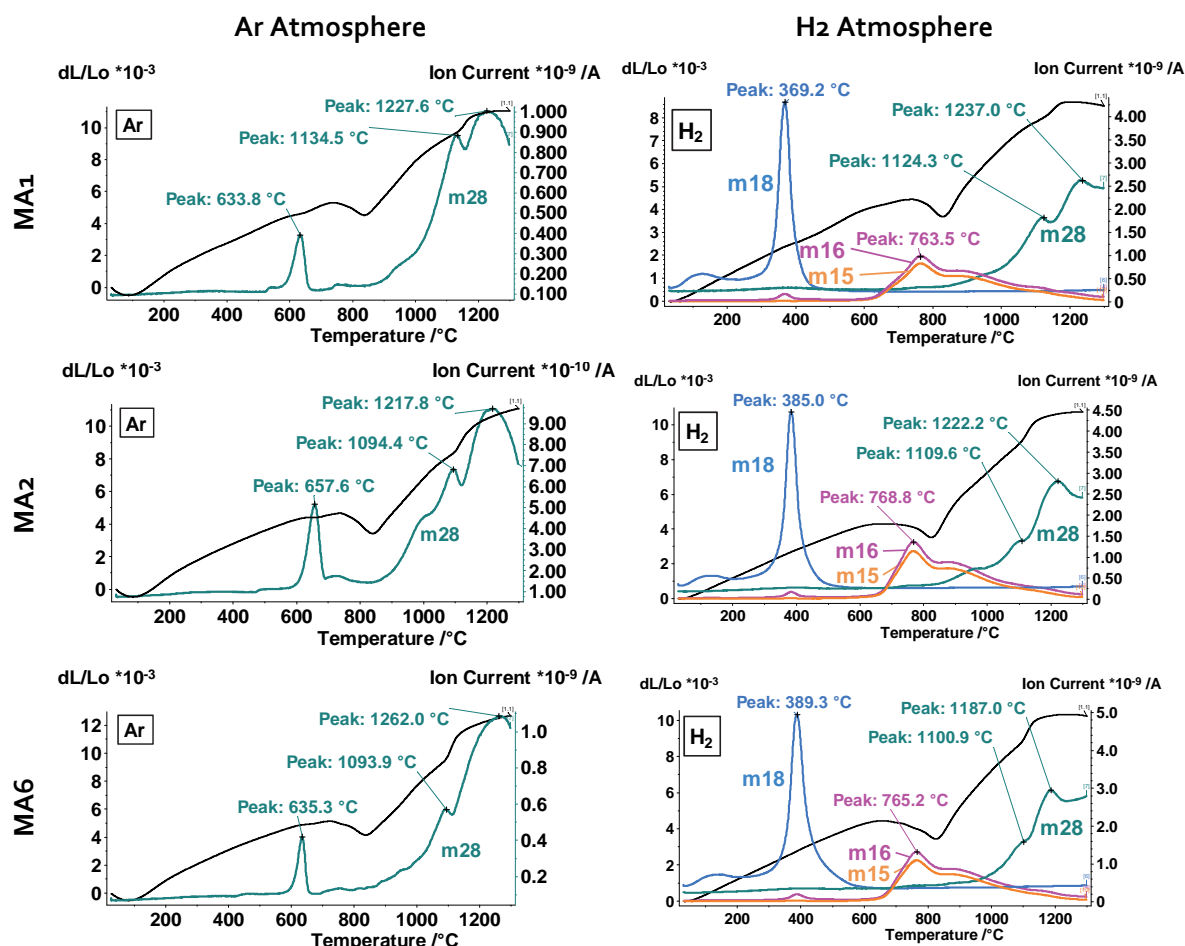


Fig. S-43. Dilatometry and Gas formation curves during sintering of steel compacts with a composition Fe-0.6C-4MA (w.%). The experiments were performed either in inert (Ar) or reducing ( $H_2$ ) atmosphere.

In Ar atmosphere (left column in Fig. S-43) two clear stages can be defined. Firstly, a reduction stage at temperatures around 600-700°C associated with the reduction of less stable oxides (Fe oxides). Next, starting at approximately 1000°C, there is a second reduction stage indicated by a broad CO signal with peaks around 1100 and 1200°C. This latter peak is not completely registered even after sintering at 1300°C, and is probably related to the reduction of very stable Mn-Si oxides.

Compared with the typical reduction peaks of the iron base powder<sup>[44, 61-63]</sup>, it is observed that the addition of small amount of master alloy (only 4w.%) reduces considerably the intensity of the first reduction peak. This is in agreement with previous results indicating that the CO coming from the carbothermal reduction of iron oxides and the corresponding mass loss are diminished when master alloy powder is incorporated.

This effect can be a consequence of the master alloy acting as an “internal getter” (Fig. S-44), which means that, at the temperatures where the carbothermal reduction of iron oxides is likely to occur (600-700°C), the conditions ( $P_{CO}/P_{CO_2}$  ratio, temperature) are reducing for iron but strongly oxidizing for Mn and Si. That is to say, eq.S-1 takes place to the right side (reduction) for the iron oxides, and to the left side (oxidation) for Mn and Si.

Hence, reduction of the iron oxides leads to oxidation of Mn and Si and there is no net mass loss because the oxygen is only transferred from the surface of the base powder to the master alloy particles.

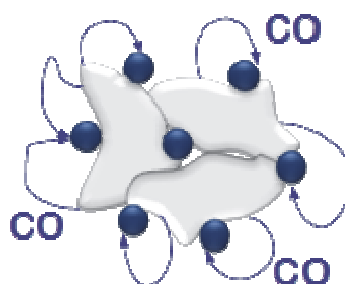
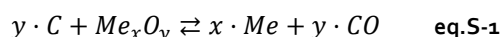
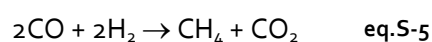
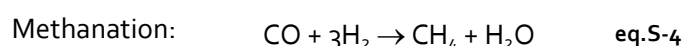
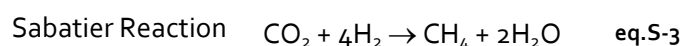
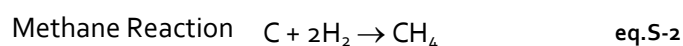


Fig. S-44. Schema of the “internal getter” effect.

When sintering is performed in reducing atmosphere,  $H_2$  (right column in Fig. S-43), iron oxides are effectively reduced by  $H_2$  at temperatures around 400°C and the “internal-getter” effect is somehow avoided since the reactivity of the master alloy at this lower temperatures is rather scarce. The reduction of more stable oxides is again taking place at high temperatures (1100°C-1200°C) through the carbothermal reaction, since carbon is the most effective reducing agent at higher temperatures.

An interesting event occurring when sintering in  $H_2$  is the methane ( $CH_4$ ) generation at temperatures around 750°C which is detected by a peak with mass 16, and is confirmed by the presence of a mass 15 curve parallel to that of mass 16.

Some possible reactions leading to methane generation (through the interaction between the gasses present in the atmosphere) are the following:



The Gibbs free energy of these reactions has been calculated at various temperatures using the software tool HSC Chemistry v4.0<sup>[64]</sup> and is represented in Fig. S-45.

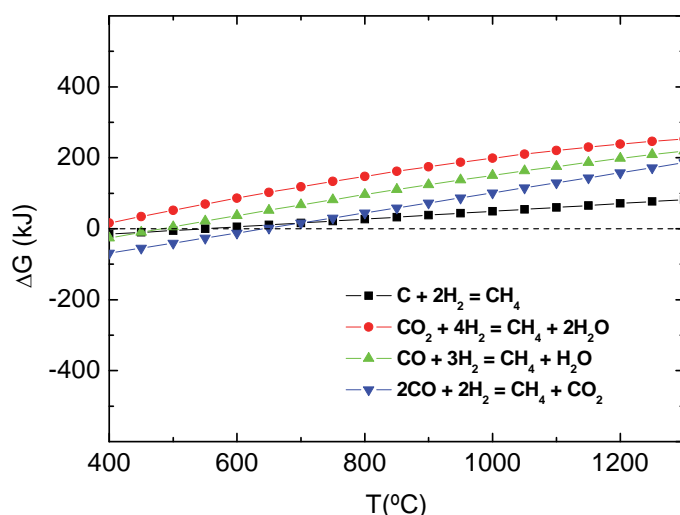
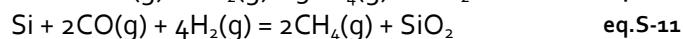
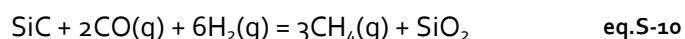
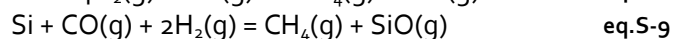
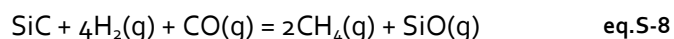
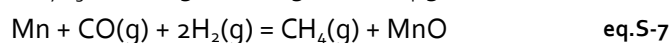
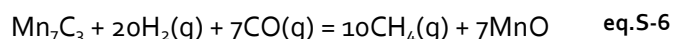


Fig. S-45. Gibbs free energy of possible reactions leading to methane formation through the interaction of the gases present in the atmosphere. Data from HSC Chemistry v4.1<sup>[64]</sup>.

To discard these reactions, calculations considering the partial pressures of the different gas components should be performed. However, according to Fig. S-45, the Gibbs free energy for all these reactions (eq.S-2, eq.S-3, eq.S-4, eq.S-5) is positive at the range of temperature considered (600-800°C), and this makes them rather unlikely to occur.

Another possibility is that the strong oxide formers (Mn and Si) or maybe its carbides could react with H<sub>2</sub> and CO leading to oxidation of Mn or Si coupled with methane generation. Some possible reactions of this type would be following:



Representation of the Gibbs free energy of these reactions against temperature (Fig. S-46) reveals that most of them would occur spontaneously in the temperature range where the methane peak was detected (~750°C). The Boudouard's equilibrium at these temperatures moves towards CO formation and besides, it is approximately the temperature where carbothermal reduction of iron oxides would take place; therefore the CO presence is most likely.

Since this methane formation seems to be linked to the presence of Si (no CH<sub>4</sub> generation has been reported for Mn sintered steels), reactions eq.S-10 and eq.S-11 seem to be very promising candidates.

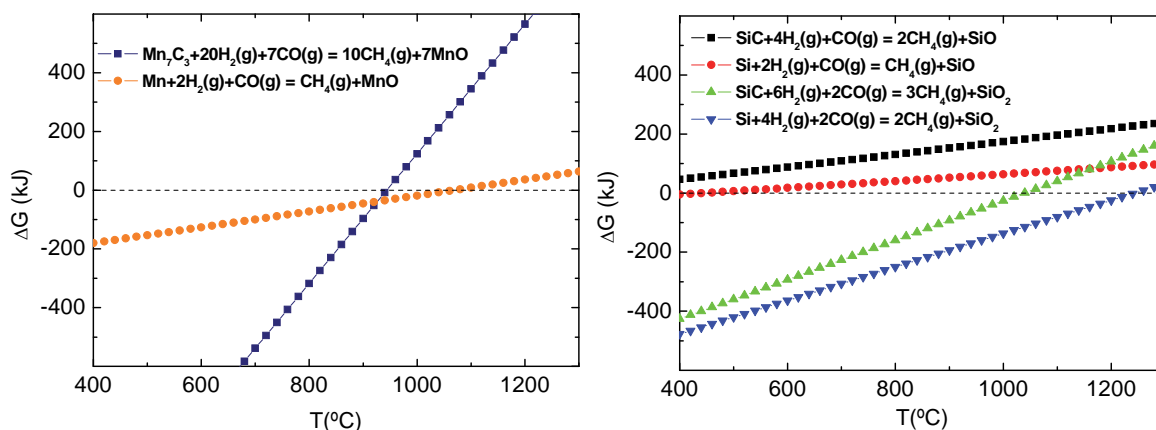


Fig. S-46. Gibbs free energy of possible reactions leading to methane formation through the oxidation of strong oxide formers: Left: Mn, Right: Si. Data from HSC Chemistry v4.1<sup>[64]</sup>.

Metallographic examination of the steels sintered under Ar and H<sub>2</sub> atmosphere reveal a rather interesting feature. Decarburization is more pronounced in samples sintered under H<sub>2</sub> atmosphere. This is quite unexpected since, in presence of H<sub>2</sub>, part of the oxide reduction takes place by reaction with H<sub>2</sub> and therefore less carbon should be consumed. However, according to the reactions proposed here (from eq.S-6 to eq.S-11) it is possible that the methane reaction could be the one who is consuming carbon.

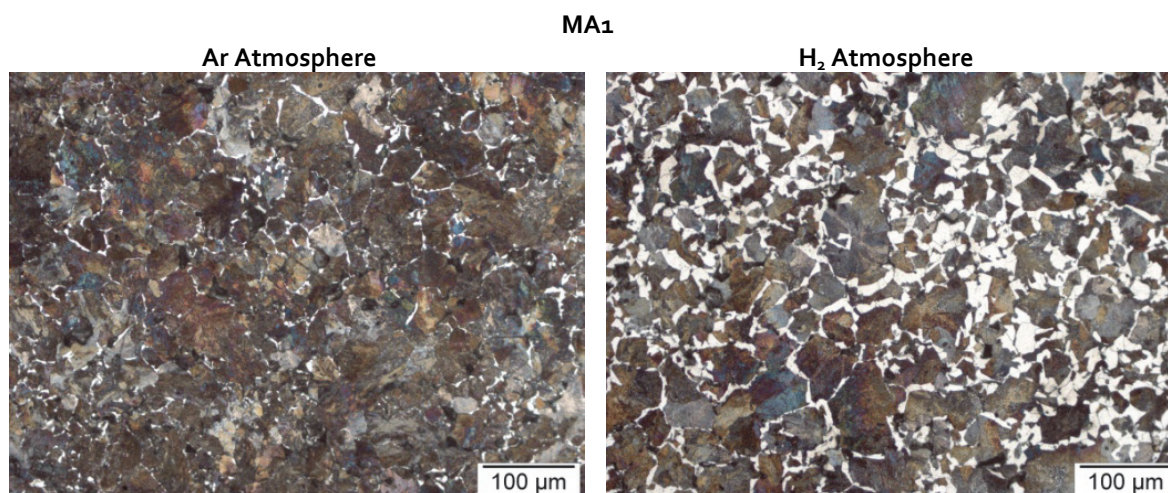


Fig. S-47. Metallography of steels containing MA1 sintered under Ar (left) and H<sub>2</sub> (right).

#### 4.3.4 Evolution of the oxides in the early stages of sintering.

The information gained from the oxidation/reduction studies shows that, the simultaneous presence of elements whose oxides have a very dissimilar thermal stability can lead to an oxygen transfer that, in the end, implies a transformation of the initial oxides into more stable ones.

In order to study the evolution of the chemical composition of the oxides in the temperature range where the oxygen transfer is taking place, XPS analyses were performed on samples sintered at different temperatures (400°C, 600°C, 800°C, 1000°C). The heat treatment is carried out in a vacuum furnace coupled to the XPS chamber. Therefore it is possible to transfer the samples in Ultra High Vacuum to the XPS analyzer, avoiding any intermediate exposure to the atmosphere.

With the aim of exaggerating the different phenomena, the master alloy addition was increased to 20 w.% in these experiments.

The surface composition of the compacts treated at increasing annealing temperatures is presented in Fig. S-48. In the surface, carbon and oxygen concentration decrease continuously when increasing annealing temperatures due to the reduction of surface oxides by the carbothermal mechanism. Sulfur (S<sub>2p</sub>) segregation is found in the surface of all of the heat treated samples. Its concentration increases almost linearly with the annealing temperature due to enhanced atomic diffusion to the surface, and is considerably removed in all samples with slight etching to 1 nm.

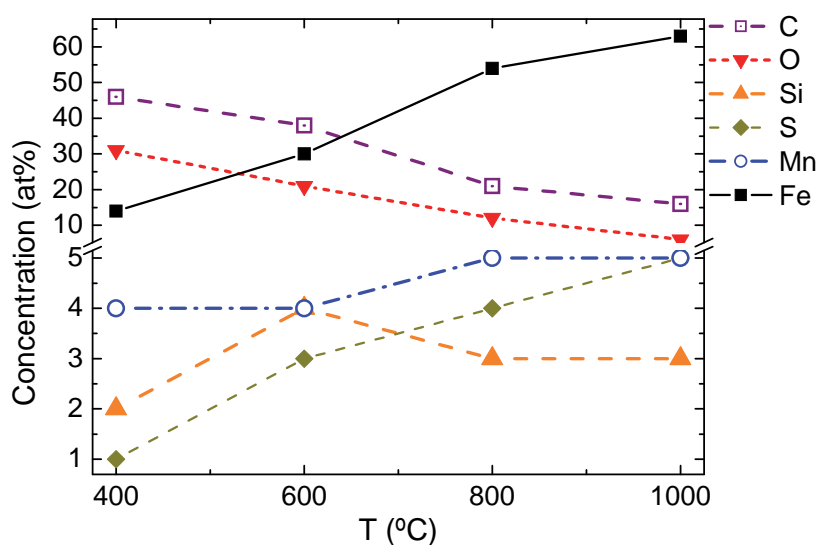


Fig. S-48. Surface composition of green compacts Fe-0.6C-20MA2 (in at.%) after heat treatments in vacuum at different temperatures.

According to Fig. S-48, Mn concentration on the surface seems to remain stable in the temperature range from 800 to 1000°C. However, depth profiles in the different annealed samples indicate that Mn concentration is actually decreasing continuously from 600°C to 1000°C (Fig. S-49 left). Moreover, Mn concentration is importantly lowered at the highest temperatures as a consequence of Mn evaporation. At 1000°C, Mn enrichment in the surface is accompanied with equivalent sulfur enrichment (Fig. S-49 right), indicating that most of the Mn present in the surface must be in form of a thin MnS layer. Confirmation of this is the considerable removal of S and Mn (~5 times) after first 1 nm etching (Fig. S-48 and Fig. S-49).

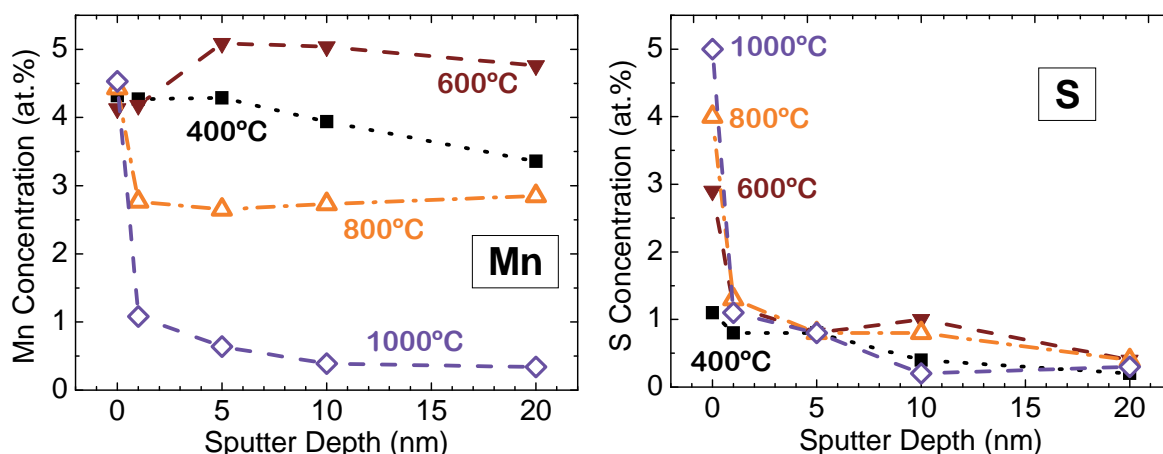


Fig. S-49. Mn (left) and Sulfur (right) concentration in the surface of the annealed samples (depth profile).

Fig. S-50 (left) shows the narrow scan over the binding energies of Fe2p, where each curve represents a different annealing temperature. The binding energies corresponding to metallic iron ( $\text{Fe}_{\text{met}}$ ), as well as to the different iron cations ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) are indicated in the graph.

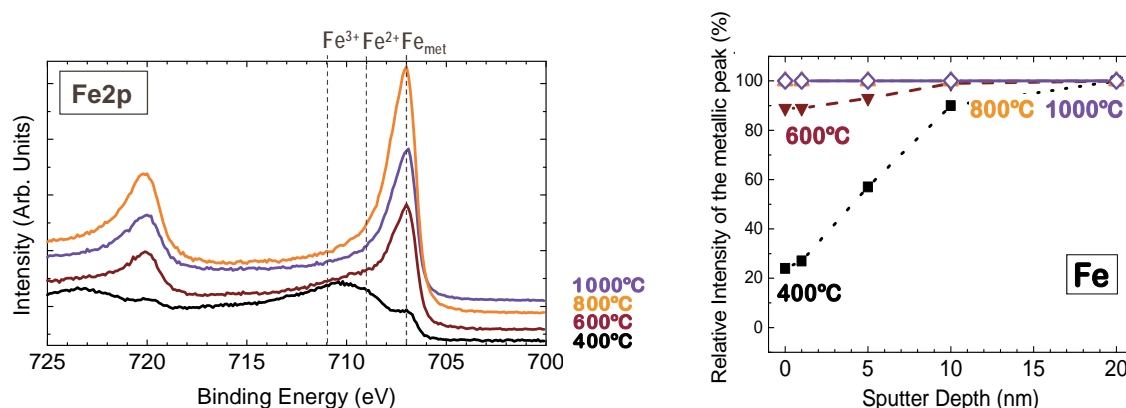


Fig. S-50. Left. XPS narrow scan over the binding energy of Fe2p. Right. Relative intensity of the Fe metallic peak.

A good indicator of the amount of iron oxides present on the surface can be gained from the calculation of the relative intensity of the metallic peak. This calculation is based on the deconvolution of the Fe2p signal in the peaks corresponding to the possible chemical states:  $\text{Fe}_{\text{met}}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . The relative contribution of the metallic peak to the total of the deconvoluted signal provides the relative intensity of the metallic peak, which is represented in Fig. S-50 (right).

According to Fig. S-50, at 600°C the contribution of the iron metallic peak is almost 90%, indicating that, with the annealing conditions used, carbothermal reduction of iron oxide might be nearly complete already at 600°C. The reduction of the oxide at such a low temperatures indicates that iron is most likely forming easily reducible iron oxides such as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{FeO}$ . At 800°C and 1000°C, iron is only present in its metallic state.



Si signal is represented in Fig. S-51 together with the evolution in the intensity of its metallic peak. Si oxides seem to be continuously reduced in the temperature interval from 600 to 800°C. Annealing at 1000°C, 60 % of the Si signal in the surface corresponds to the metallic state, which means that, under the conditions studied, oxides containing Si can be reduced in the temperature range from 600 to 1000°C. On the other hand, from 600°C to 800°C there is a shift in the position of the  $\text{Si}^{4+}$  peak, which could be an indicator of an oxide transformation in this temperature range (600°C – 800°C).

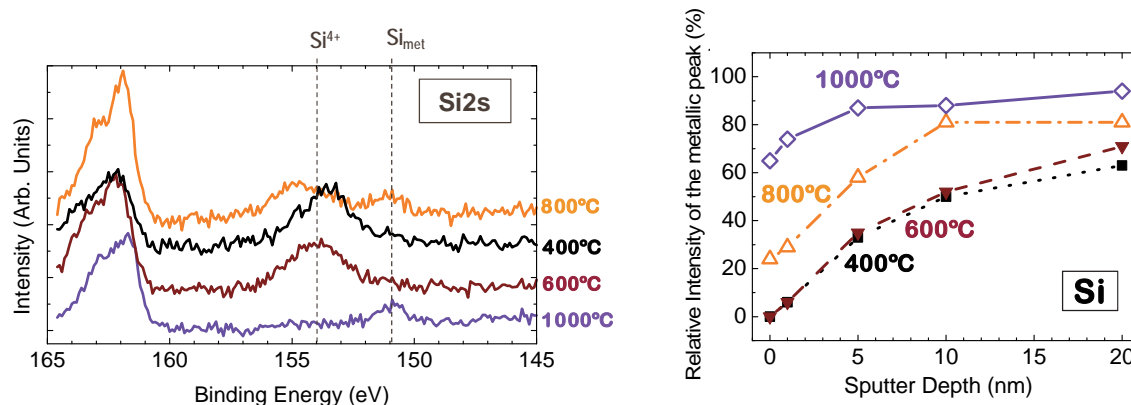


Fig. S-51. Left. XPS narrow scan over the binding energy of Si2s. Right. Relative intensity of the Si metallic peak.

In case of Mn, an strong increase in the relative intensity of the metallic peak is detected from 600 to 800°C. At 800°C, 60% of the Mn signal corresponds to the metallic state.

At 400°C and 600°C the oxidation state of Mn seems to be mainly  $\text{Mn}^{4+}$ , however, from 800°C apparently  $\text{Mn}^{2+}$  has a higher contribution, and there is an increase in the intensity of the satellite  $\text{Mn}^{2+}$  peak. This could mean that not only Si oxides, but also Mn oxides are being transformed in the temperature range from 600 to 800°C.

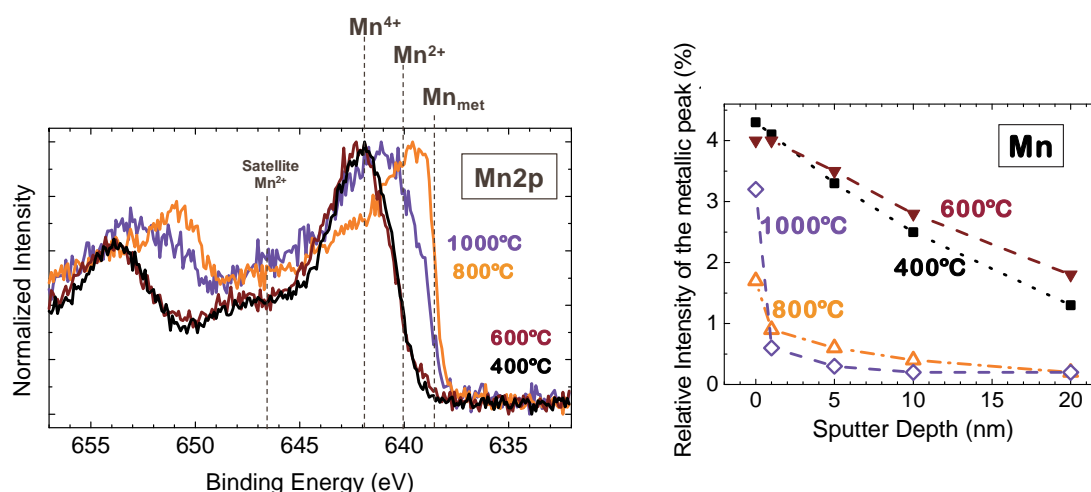


Fig. S-52 Left. XPS narrow scan over the binding energy of Mn2p. Right. Relative intensity of the Si metallic peak.



At 1000°C the relative intensity of the Mn metallic state is very much lowered. However, this is not linked with an increase in Mn-containing oxides but with the evaporation of almost all metallic Mn from the matrix. In fact, Fig. S-53 shows that the cation concentration is very similar at 800°C and 1000°C, except for the outer surface where a MnS layer of approximately 1nm was formed.

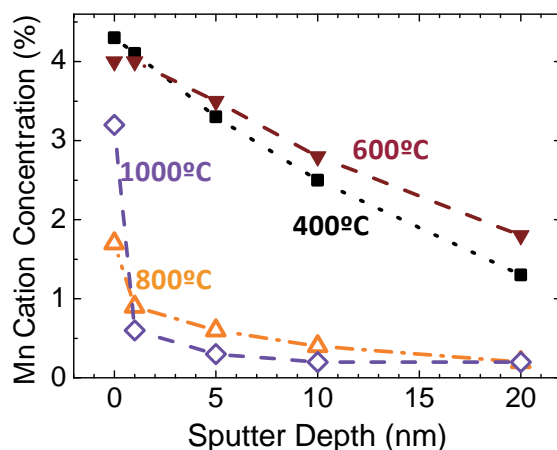


Fig. S-53. Mn cation concentration in the surface of the annealed samples (depth profile).

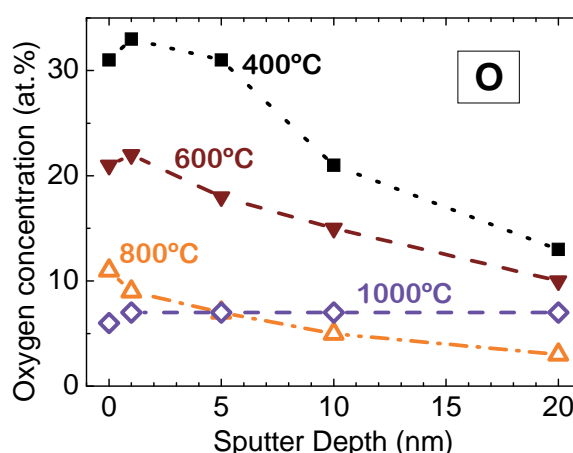


Fig. S-54. Oxygen concentration in the surface of the annealed samples (depth profile).

The general conclusion obtained from these experiments is that, under the extremely favorable conditions used here, it is possible to reduce both Mn and Si oxides in the temperature range from 600 to 1000°C. Of course, it needs to be considered that, under vacuum atmosphere, the reduction reaction products are continuously removed from the atmosphere and therefore the risk of re-oxidation is very much lowered. However, even under such a good conditions, the oxides are not completely removed (see oxygen concentration in Fig. S-54), and there are signs indicating that Mn and Si oxides could undergo a transformation in the temperature range from 600-800°C. It is interesting to see that this is the same temperature range where the oxygen transfer was detected in previous experiments.

The Ellingham-Richardson diagram calculated at atmospheric pressure with the software HSC Chemistry 7.0<sup>[65]</sup> (Fig. S-55) shows the stability of the different oxides that can be formed in the system Mn-Si-O. According to this diagram, the most stable oxides in the system are those containing Si either in simple or in a combined form, i.e.  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{SiO}_2$ .

In order to understand the type of oxides present at this temperature, the cation concentration at 1000°C has been represented in Fig. S-56 considering that the oxide formers are only Mn and Si. The enrichment of the surface in Mn cations is due to the presence of Mn combined with S, and it is removed after only 1nm etching. With further etching the ratio Mn/Si is almost constant at all etching depth and is approximately 1:1, which suggest that  $\text{MnSiO}_3$  is likely to be present. Studies on selective oxidation of steel sheets confirm that, there is a range of Si/Mn concentration ratios where, if the oxygen partial pressure in the atmosphere is low enough, the simultaneous presence of Mn and Si during annealing would indeed favor the formation of mixed Mn-Si oxides<sup>[66-69]</sup>.

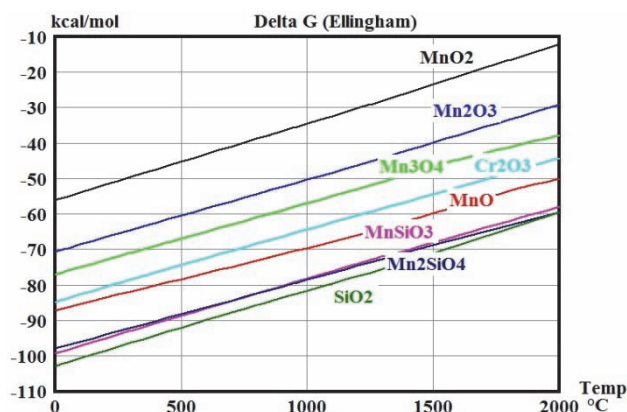


Fig. S-55. Ellingham-Richardson diagram indicating stability of the different oxides in the system Mn-Si-O.

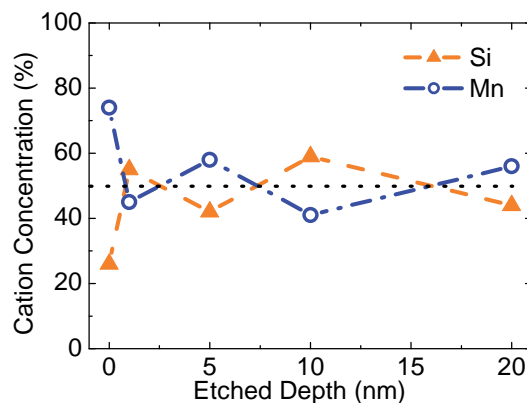


Fig. S-56. Relative cation concentration (%) for the sample treated at 1000°C.

Some characteristic features of the fracture surface in sample heat treated at 1000°C are shown in Fig. S-57. The left image shows a fractured master alloy particle in which signs of incipient melting are noticeable in the surface. The fact that the master alloy particles are fractured indicates that the bonding between master alloy and base powder is reinforced at this temperature. EDX analyses on the master alloy particle surfaces reveal negligible oxygen and sulfur content, suggesting that any compounds formed are not located in the surface of the master alloy particle.

Fig. S-57 right shows the surface of a pore nearby a master alloy particle which contains residues deposited in the surface. The analyses of these residues show a high Mn and S concentration. This means that the enrichment in Mn and S detected by XPS analyses is very likely due to the formation of Mn-S compounds on the pore surfaces.

In fact, apart from the natural graphite used, an important source of sulfur is the iron base powder. Therefore is feasible that Mn evaporated from the master alloy can react with S present in the surface of the base powder forming compounds such as those showed in the right image of Fig. S-57.

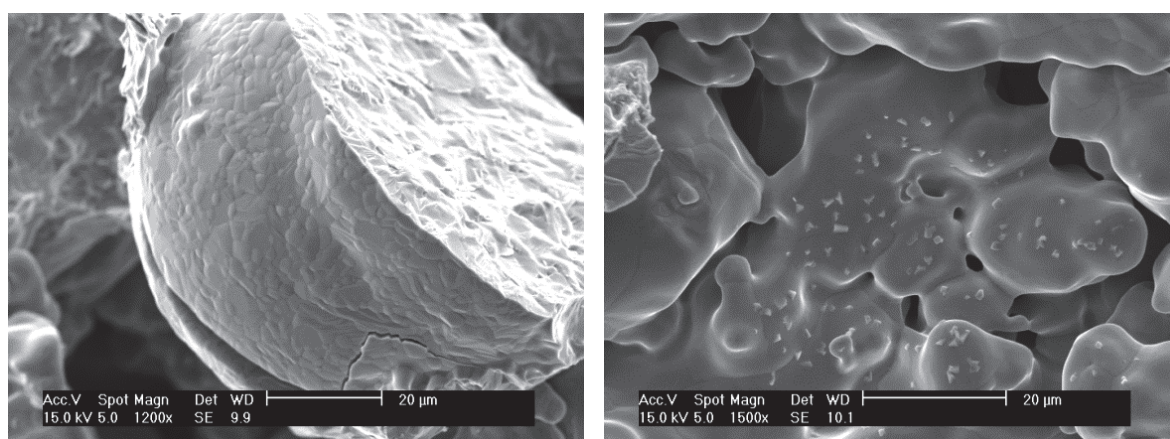


Fig. S-57. SEM images of the fracture surface in samples heat treated in vacuum at 1000°C.

#### 4.3.5 Oxides present in the sintered steel.

After the sintering process, despite the reduction reactions taking place, there are oxides remaining in the sintered steel. With the aim of describing the chemical composition, morphology and distribution of these oxides, the fracture surface of different sintered steels has been analyzed. Particularly the following studies have been considered:

- **Atmosphere effects when sintering is carried out at temperatures high enough to promote significant reduction of the oxides.**

The fracture surfaces of steels sintered in the dilatometer at 1300°C either in Ar (inert) or in H<sub>2</sub> (reducing) atmosphere were analyzed. The heating and cooling rates applied in the dilatometer are 10°C/min.

- **Temperature effects when sintering in slightly reducing atmospheres.**

In this case, the study is carried out on samples sintered under slightly reducing atmosphere (N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>-0.1CH<sub>4</sub>), following the standard process described in section 3.2. The cooling rate applied to these samples was ~0.75°C/s (~45°C/min). The fracture surface of samples sintered at 1120°C and 1250°C was analyzed with the aim of describing the effect of sintering temperature in the type and morphology of the oxides.

Morphology of the oxides was studied by examination of the fracture surfaces with Scanning Electron Microscopy (SEM). Besides, semi-quantitative information about the chemical composition of selected points on the surface was obtained using an EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray) probe coupled to the SEM microscope.

Previous to the microscopical examination, the samples were fractured and transferred in Ultra High Vacuum to an XPS chamber. This way, analyses of the fresh fracture surfaces were carried out before any exposure to the atmosphere. XPS analyses provide information about the chemical composition of the different fracture surfaces.

- a) Atmosphere effects when sintering is carried out at temperatures high enough to promote a significant reduction of the oxides.**

The dominant fracture mechanism identified in these steels is brittle fracture in the surrounding of the master alloy particles, and consist of: decohesive rupture along the iron grain boundaries combined with areas of cleavage (Fig. S-58). Intergranular decohesion facets arise as a consequence of grain boundary degradation due to the formation of oxide particulates/ layers on the iron grain boundaries surrounding master-alloy particles. Cleavage is also observed in the iron base particles nearby the master alloy where the high concentration in alloying elements led to the formation of phases hardened by solid solution.

In areas located far enough from the primary master alloy particles, ductile features consisting of fine dimples and ductile fracture of perlite can be observed (Fig. S-59).



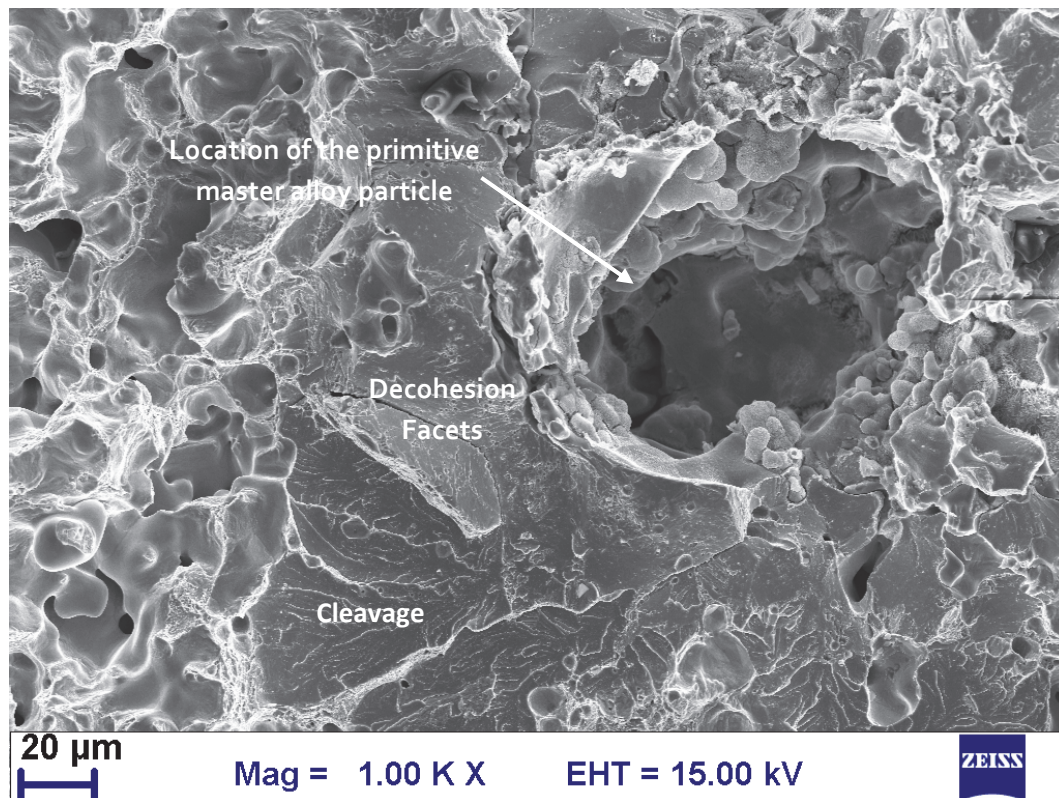


Fig. S-58. Brittle fracture in the surrounding of the primitive master alloy particles.

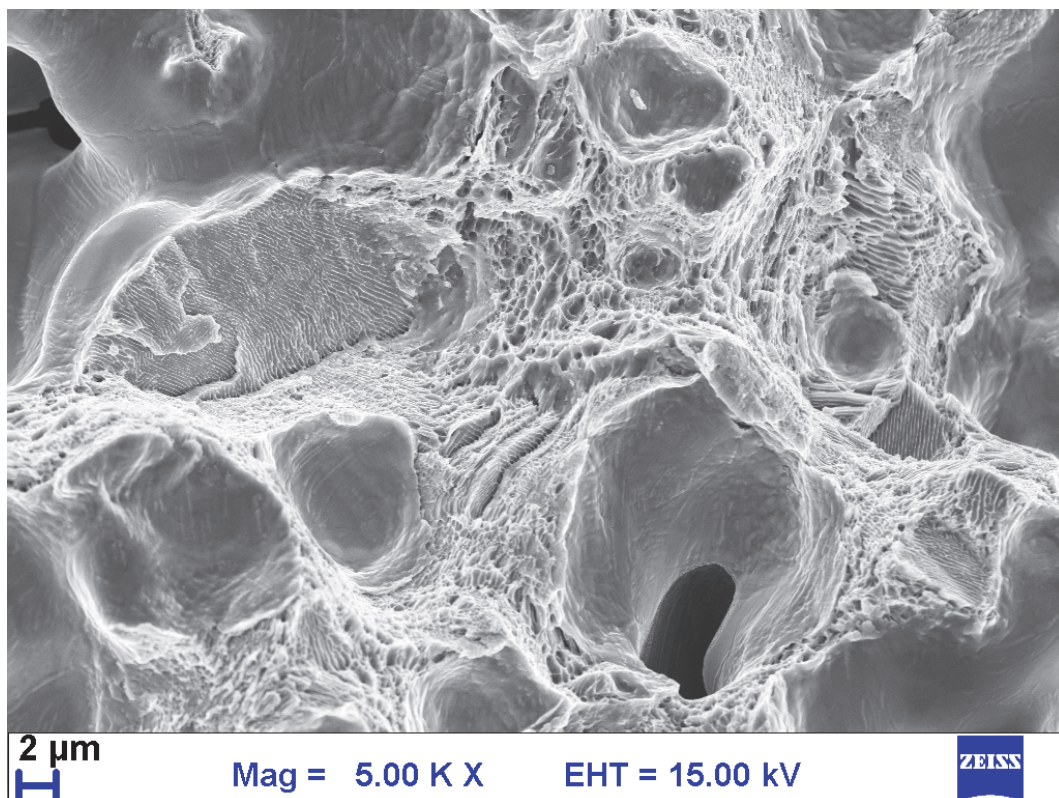


Fig. S-59. Ductile fracture features in areas distant from the primitive master alloy particles.



The pore left after dissolution of the master alloy particle is usually found covered by oxides (Fig. S-60). However, in  $H_2$  sintered samples lower amounts of residues are found and some areas of solidified master alloy are visible.

Besides, Fig. S-60 show the size of the oxide inclusions found in Ar sintered samples which are considerably larger than those found in the  $H_2$  sintered samples.

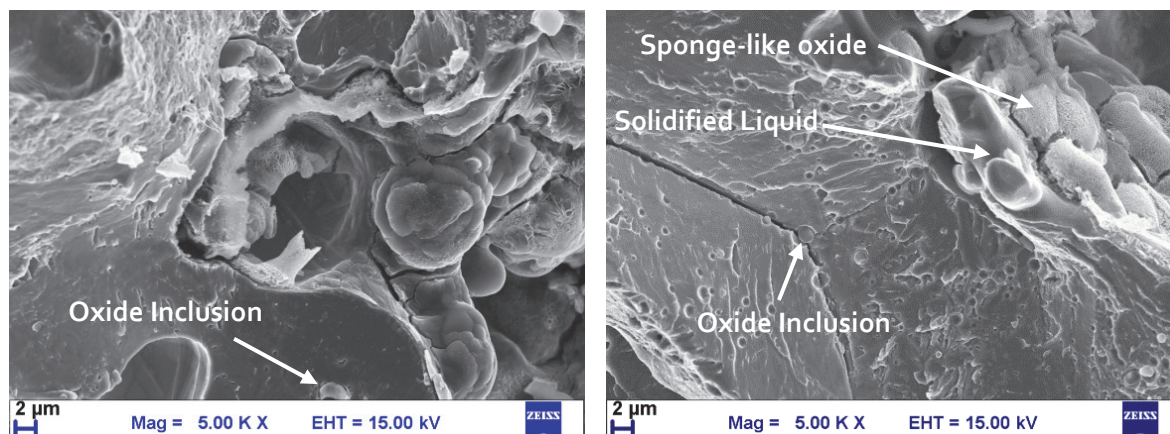


Fig. S-60. Location of the primitive master alloy particles: Left: Ar, Right:  $H_2$ .

Laminar oxides are found in the surfaces of pores nearby the master alloy particles (Fig. S-61). A similar phenomenon has been described in Mn sintered steels in which Mn is added as ferromanganese or in electrolytic form, and is attributed to the oxidation of evaporated Mn, and the subsequent condensation on the pore surfaces <sup>[70]</sup>. Besides, similar residues were found in the samples heat treated in vacuum at 1000°C, and in that case, they were mainly Mn-S compounds.

The lower amounts of residues found in  $H_2$  sintered samples (Fig. S-61) is due to the enhanced reduction of iron oxides at temperatures where Mn evaporation is still negligible. Under Ar atmosphere, carbothermal reduction of iron oxides at temperatures around 700°C is most likely promoting oxidation of Mn vapor.

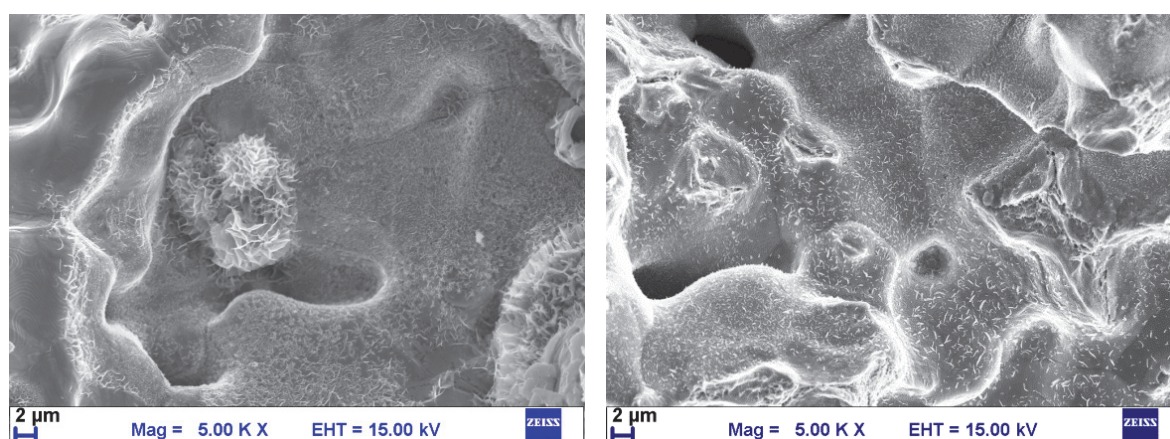


Fig. S-61. Surfaces of the pores surrounding the master alloy particles. Left: Ar, Right:  $H_2$ .

Fig. S-62 and Fig. S-63 show a selection of images from the fracture surfaces of samples sintered in Ar and H<sub>2</sub> respectively.

Analyses on the iron surfaces revealed by the decohesion facets (P1 in Fig. S-62 and P1, P12 in Fig. S-63) show negligible oxygen contents in the surface of the iron grain boundaries and relatively high amounts of Si and Mn, which means that this iron grains have been effectively alloyed.

The oxides present in the grain boundaries are found in the form of particulate oxide compounds, and present larger sizes in the sample sintered in Ar. P3, P4, P5 and P6 in Fig. S-62 (Ar sintered) show the analyses performed on some of these particulate compounds which exhibit high Mn and Si content, indicating that are probably Mn-Si mixed oxides. These oxide compounds are sometimes partly covered by a darker layer with high S content.

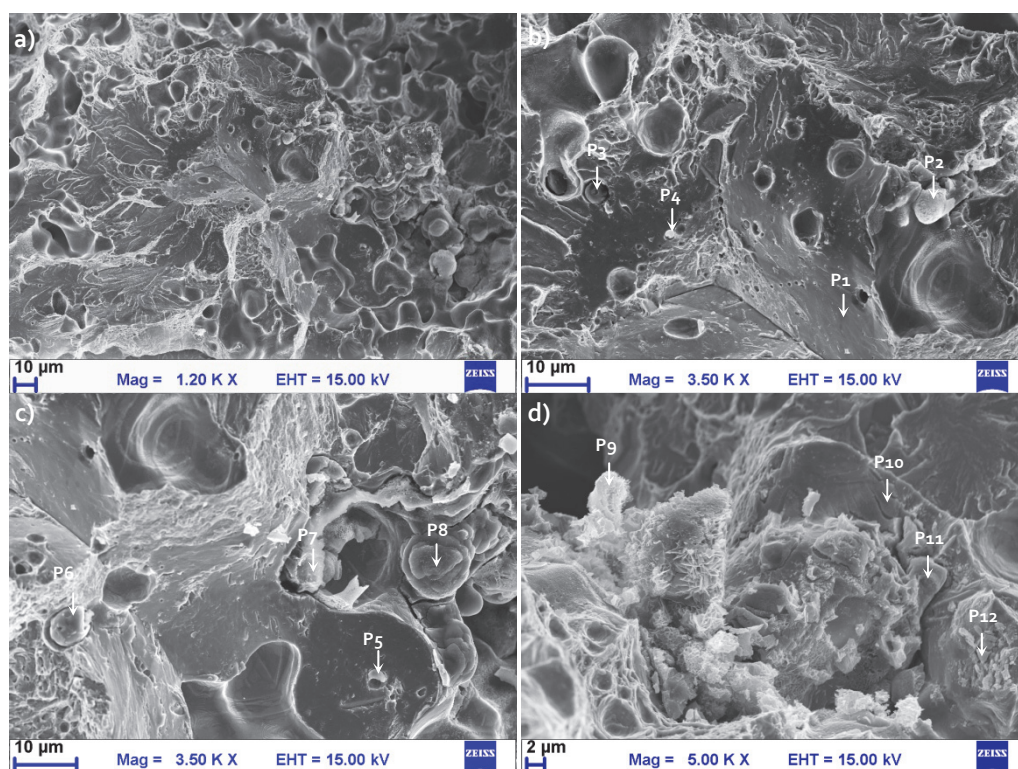
P2, P7, P8, P9, P10 and P12 in Fig. S-62 are points located on different surfaces covered by residues. All these analyses show high oxygen content and some contribution of sulfur. Very low content (if any) of the strongest oxide former, Si, is found on these residues. The Mn content measured in these points changes considerably from one point to another. According to the results, the residues found covering the surfaces are mainly oxides and some sulfides.

Some areas with evidences of liquid phase presence are visible in the fracture surface of the sample sintered in H<sub>2</sub>. Analyses on these points (P3, P4, P5 and P6 in Fig. S-63) show that it is covered by a Mn-S compound.

Most of the residues found in the H<sub>2</sub> sintered sample present a sponge-like shape and are usually concentrated in spherical shapes or covering the surfaces as an oxide crust. The composition of these residues (P2, P7, P8, P9, P10 and P11 in Fig. S-63) is similar to that of the residues found in the Ar sintered sample, very rich in oxygen and small amounts of Si, S and Mn.

Studies in the fracture surfaces of samples sintered at high temperatures (1300°C) in different atmosphere show how the use of inert atmospheres promote the formation of residues on the free surfaces. Such residues are usually found in the form of oxides and sulfides and are located both on the surface of the master alloy and on the surfaces of the base iron particles. Generally, sulfur is mostly found in those places where oxides are present.

## Fracture surfaces of steels sintered in Ar at 1300°C

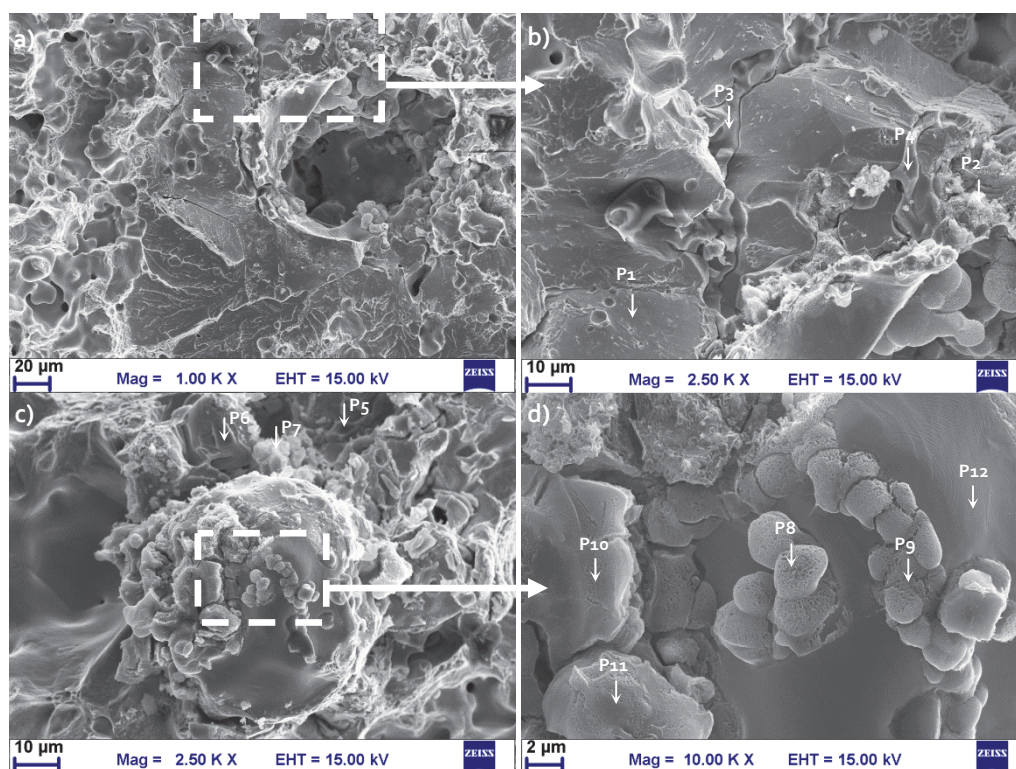


Composition (%at.)

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	4.1	1.2	-	4.1	Bal.
P2	61.9	0.6	1.3	14.3	Bal.
P3	35.7	10.3	3.4	45.9	Bal.
P4	57.0	15.9	5.5	7.3	Bal.
P5	61.7	13.5	1.9	16.7	Bal.
P6	51.9	12.6	4.8	26.6	Bal.
P7	23.3	0.4	1.5	43.9	Bal.
P8	64.0	0.5	2.0	5.2	Bal.
P9	58.2	0.6	4.0	1.5	Bal.
P10	17.6	-	1.0	3.0	Bal.
P11	50.1	-	0.7	40.5	Bal.
P12	53.2	1.2	1.8	3.8	Bal.

Fig. S-62. SEM+EDX analyses on the fracture surface of steels sintered in Ar at 1300°C. Cooling rate: 10°C/min.



Fracture surfaces of steels sintered in H<sub>2</sub> at 1300°C

Composition (%at.)

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	5.7	4.3	-	3.5	Bal.
P2	63.1	1.5	2.1	2.5	Bal.
P3	8.3	-	37.0	46.7	Bal.
P4	10.6	-	32.3	52.6	Bal.
P5	9.7	-	40.4	45.7	Bal.
P6	6.2	-	40.5	45.8	Bal.
P7	68.6	0.6	1.0	1.5	Bal.
P8	47.8	1.1	1.5	2.7	Bal.
P9	46.4	0.9	1.2	9.0	Bal.
P10	67.3	1.0	1.4	1.3	Bal.
P11	65.1	0.9	1.8	1.3	Bal.
P12	0.0	3.2	-	2.1	Bal.

Fig. S-63. SEM+EDX analyses on the fracture surface of steels sintered in H<sub>2</sub> at 1300°C. Cooling rate: 10°C/min.



**b) Temperature effects when sintering in slightly reducing atmospheres.**

The samples analyzed in this study are sintered simulating industrial conditions. In this situation, the effect of sintering temperature is evaluated by the analysis of the fracture surfaces.

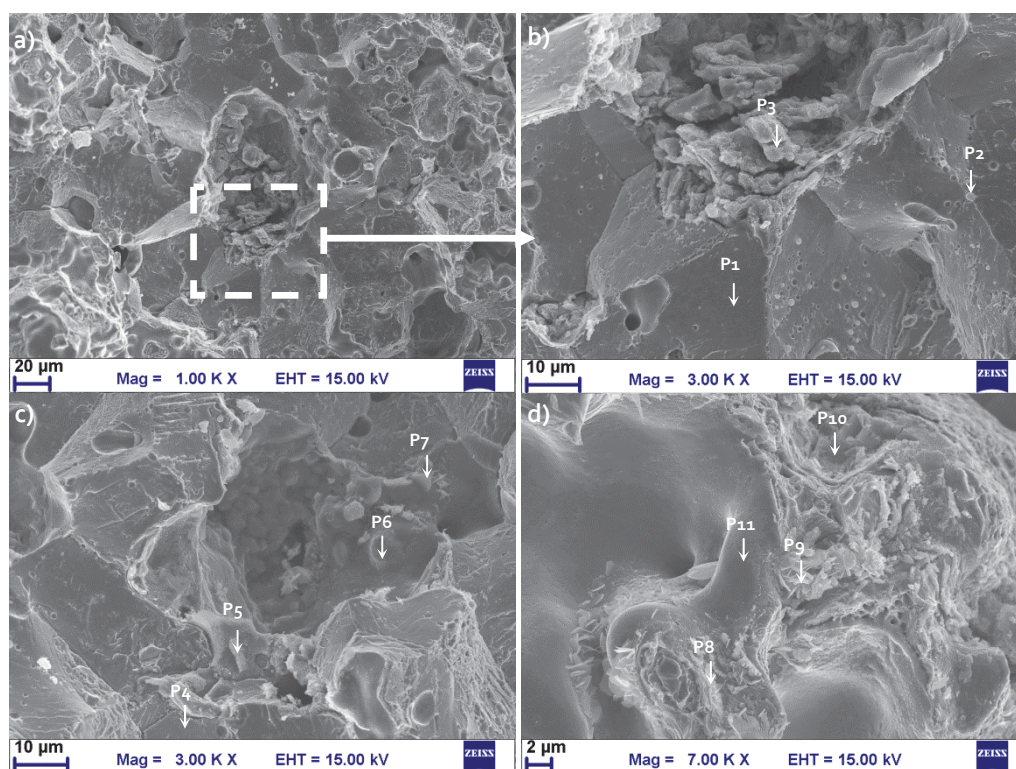
Fig. S-64 and Fig. S-65 show a collection of images took from the surface of the samples sintered at 1120°C and 1250°C respectively.

The main fracture mechanism is again brittle fracture in the surrounding of the master alloy particles (Fig. S-64-a and Fig. S-65-a). Decohesion facets are found in these areas due to the degradation of iron grain boundaries by the presence of oxide inclusions. These oxide inclusions present high Mn-Si content (P2 in Fig. S-64 and P2, P5, P6 and P7 in Fig. S-65), and the ratio Mn/Si is usually close to 1/1. This means that the oxide inclusion are most likely Mn-Si mixed oxides, probably of the type  $\text{MnSiO}_3$ .

Analyses in the iron grain boundaries exposed by the decohesion facets (P1 and P11 in Fig. S-64 and P4 in Fig. S-65) show very low oxygen content in these areas. Besides, the relatively high Mn and Si content suggest an effective diffusion of alloying elements in the iron base particles.

The secondary pores left after melting/dissolution of the master alloy particles are usually covered by residues. The chemical composition of these residues is similar in both samples (P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9 and P10 in Fig. S-64 and P1 in Fig. S-65), and also similar to that of the residues found on the samples sintered in the dilatometer. However, the shape and the distribution of these residues significantly changes with the sintering temperature. After sintering at 1120°C residues are found all over the surface of the pores left by the master alloy and also in the surface of the pores nearby. When sintering at 1250°C these residues are usually concentrated forming sponge-like oxides with spherical shapes. This latter morphology seems to be promoted both by the higher sintering temperatures and by the use of reducing atmospheres. As showed before, these residues have high oxygen content and small amounts of Mn, Si and S.

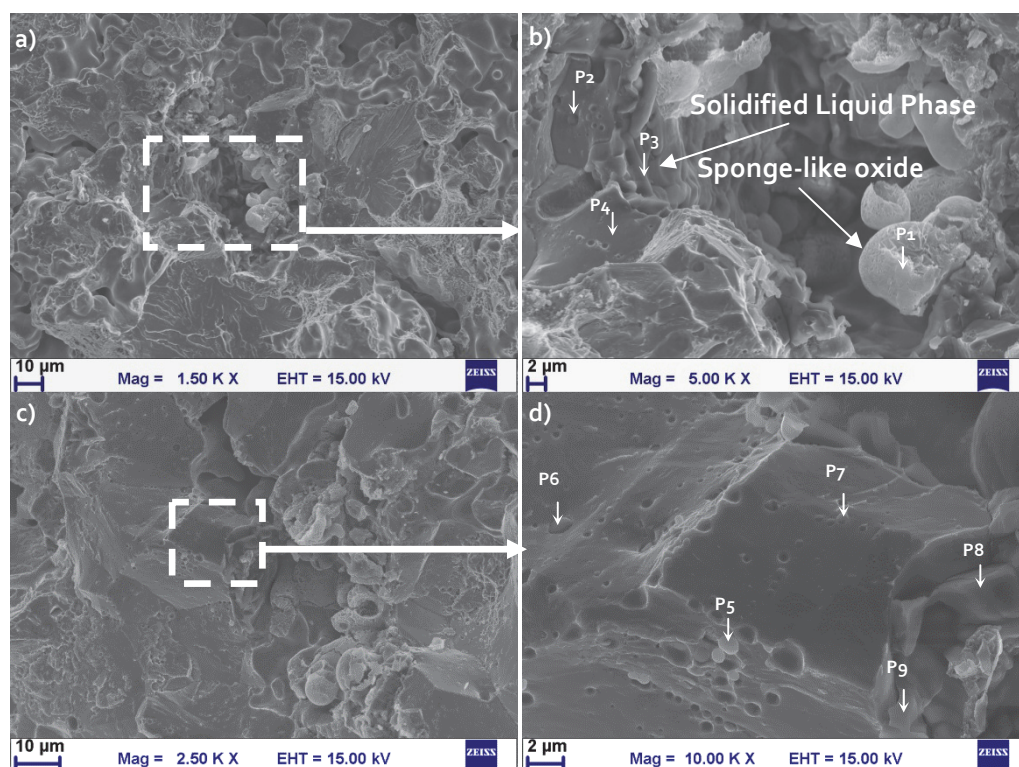
In the fracture surface of the sample sintered at 1250°C the residues are not covering completely the surface of the solidified liquid phase. Analyses on these areas show a high oxygen content combined with high amounts of Mn and Si (P3, P8 and P9 in Fig. S-65). Besides, the Mn/Si ratio is again very close to 1/1. This suggests the formation of a Mn-Si mixed oxide in the exposed surface of the master alloy, most likely the type  $\text{MnSiO}_3$ .

Fracture surfaces of steels sintered in  $N_2-10H_2$  at  $1120^\circ C$ 

Composition (%at.):

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	0.0	2.9	-	3.7	Bal.
P2	56.7	14.8	2.2	19.2	Bal.
P3	54.8	0.9	0.8	7.1	Bal.
P4	1.7	1.8	-	3.1	Bal.
P5	60.3	-	0.9	0.5	Bal.
P6	58.2	0.7	6.0	6.4	Bal.
P7	29.1	-	1.0	6.6	Bal.
P8	32.1	0.9	2.3	1.3	Bal.
P9	60.3	-	0.9	0.5	Bal.
P10	62.5	0.6	0.5	0.3	Bal.
P11	6.4	1.5	-	1.5	Bal.

Fig. S-64. SEM+EDX analyses on the fracture surface of steels sintered in  $N_2-10H_2$  at  $1120^\circ C$ . Cooling rate  $\sim 0.75^\circ C/min$ .

Fracture surfaces of steels sintered in  $N_2-10H_2$  at  $1250^\circ C$ 

Composition (%at.):

	O	Si	S	Mn	Fe
P1	67.1	2.2	0.9	7.5	Bal.
P2	49.1	14.7	0.9	17.3	Bal.
P3	65.1	16.3	-	15.1	Bal.
P4	6.1	4.1	-	4.3	Bal.
P5	52.3	14.5	1.4	18.4	Bal.
P6	61.4	13.8	1.1	13.4	Bal.
P7	25.6	10.8	1.4	11.3	Bal.
P8	55.6	18.5	-	23.6	Bal.
P9	70.3	13.1	-	13.5	Bal.

Fig. S-65. SEM+EDX analyses on the fracture surface of steels sintered in  $N_2-10H_2$  at  $1250^\circ C$ . Cooling rate  $\sim 0.75^\circ C/min$ .

### c) XPS analyses of the fracture surfaces.

The fresh fracture surfaces were analyzed by XPS means and their survey spectra are represented in Fig. S-66. All of the fracture surfaces studied contained Fe, O, C, Mn, S and Si. In steels sintered in  $N_2-10H_2$  traces of N are present as well, probably due to some nitrogen pick up from the atmosphere. Steels sintered at higher temperatures ( $1300^\circ C$ ) show small amounts of Ca that might be present as traces in the original powder particles and diffuses to the surface at high temperatures.

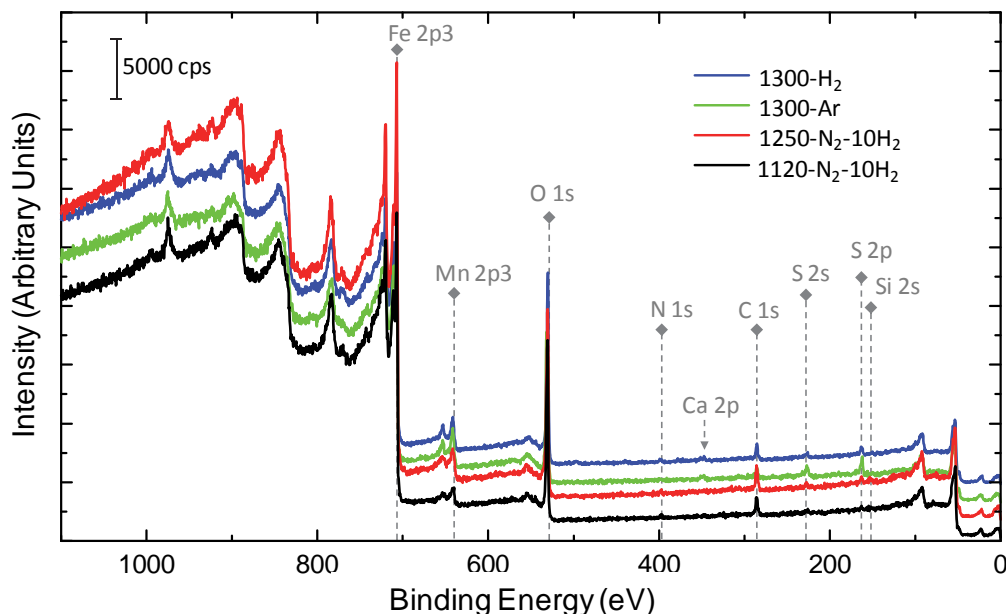


Fig. S-66. XPS survey spectra on the fracture surface of sintered steels.

Since the residues found on the fracture surfaces were generally rich in oxygen and/or sulfur the concentration depth profile for these elements has been represented in Fig. S-67.

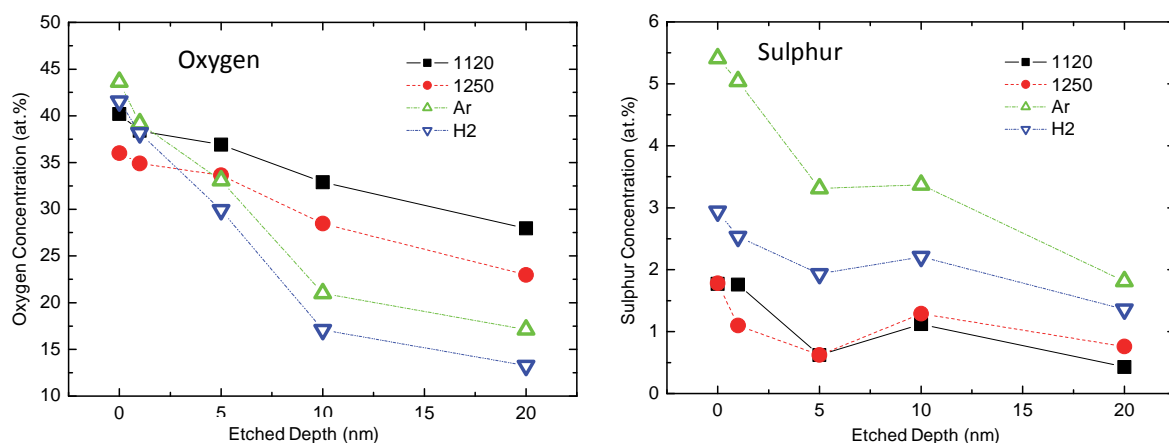


Fig. S-67. Oxygen and Sulphur content (at.%) in the fracture surface of sintered steels.

Oxygen enrichment is detected in all the fracture surfaces studied, and the oxygen depth profile is symmetrical for steels belonging to the same group (those sintered in  $N_2-10H_2$  in a laboratory furnace or those sintered in the dilatometer at  $1300^\circ C$ ). Increasing the sintering temperature in samples sintered in  $N_2-10H_2$  the bulk oxygen content decreases due to enhanced reduction of the oxides.

Likewise, in the samples sintered at 1300°C, bulk oxygen content is lower for samples sintered in H<sub>2</sub> atmosphere. As expected, oxide reduction seems to be promoted both by high temperature sintering and by the use of reducing atmospheres.

Regarding the sulfur content, no differences are registered when increasing the temperature from 1120°C to 1250°C in the samples sintered in N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>. The samples sintered at 1300°C in the dilatometer show very higher sulfur contents in the fracture surface, particularly high for those sintered in Ar. This is in agreement with the higher amount of residues (oxides/sulfides) found by SEM examination in the surface of the Ar sintered samples.

The XPS narrow scan over the binding energies of S2p is presented in Fig. S-68 where the binding energies of the different chemical states for sulfur are indicated: S<sup>0</sup>, S<sup>2-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Sulfur is mainly present on the surfaces as S<sup>2-</sup> or in its atomic form S<sup>0</sup>. Although no significant differences were found in the sulfur content registered in the samples sintered at 1120°C and 1250°C, the spectra show how an increase in the sintering temperature slightly increases the contribution of S<sup>2-</sup>. This means that, at higher temperatures sulfur is more likely combined forming sulfides.

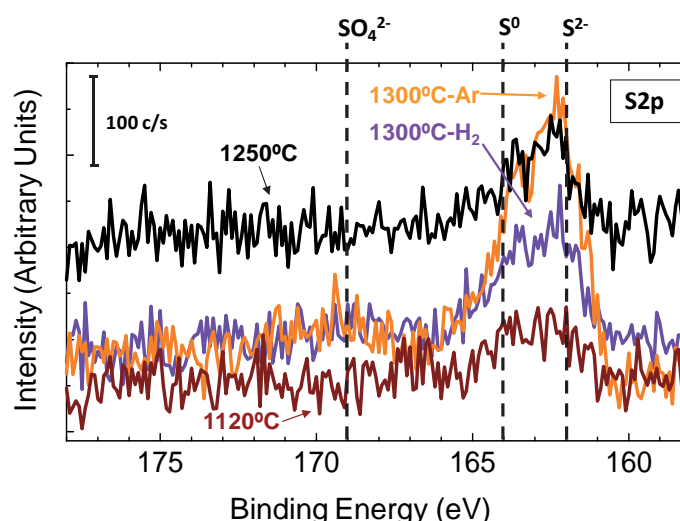


Fig. S-68. XPS spectra over the binding energies of S2p.

Sintering at 1300°C in the dilatometer provides higher intensities of the S<sup>2-</sup> peak, especially for the samples sintered in Ar. Besides, sulfur in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> group is detected in both samples sintered at 1300°C. Presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> has been previously reported for Mn containing steels where it was proved that exposure of the system Mn-S to an oxygen containing atmosphere leads to preferable formation of MnSO<sub>4</sub><sup>[49]</sup>. The predominance Mn-S-O diagram presented in Fig. S-69 was calculated using the HSC Chemistry 4.1 software<sup>[64]</sup>. According to the diagram, MnSO<sub>4</sub> is stable at low temperatures. Therefore, the formation of MnSO<sub>4</sub> in the samples sintered at 1300°C might be a consequence of the lower cooling rates used in the dilatometer.

Since the presence of S is found to be generally linked with the presence of oxides, seems reasonable that, the higher amount of residues found in the fracture surfaces of Ar-sintered samples are accompanied by significantly higher sulfur contents.

The fact the amount of S is higher when the reduction is less promoted, and when lower cooling rates are used, points out to a partial transformation of some oxides into sulfides during the cooling stage due to the higher stability of the sulfides at lower temperatures.



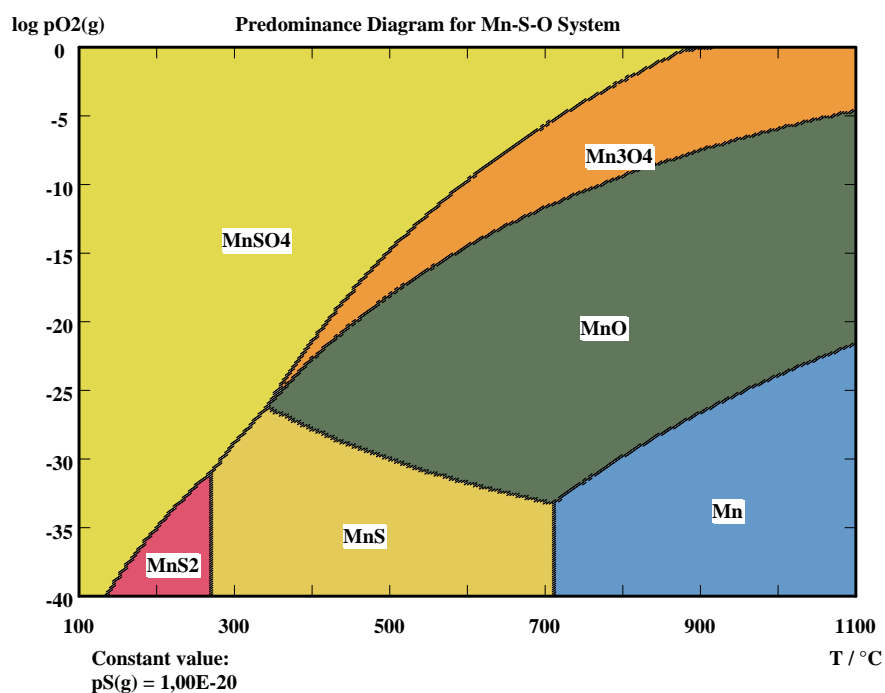


Fig. S-69. Predominance diagram for the system Mn-S-O<sup>[49]</sup>.

The XPS spectra over the binding energies of Fe2p and Mn2p are presented in Fig. S-70, where the characteristic binding energies of the metallic and cationic states for both elements are indicated. Besides, a quantification of the relative intensity of the cationic states at different etched depths is showed in Fig. S-71. The profile obtained in Fig. S-71 for both Fe and Mn is similar for steels belonging to the same group (as it was observed with the oxygen and sulfur evolution).

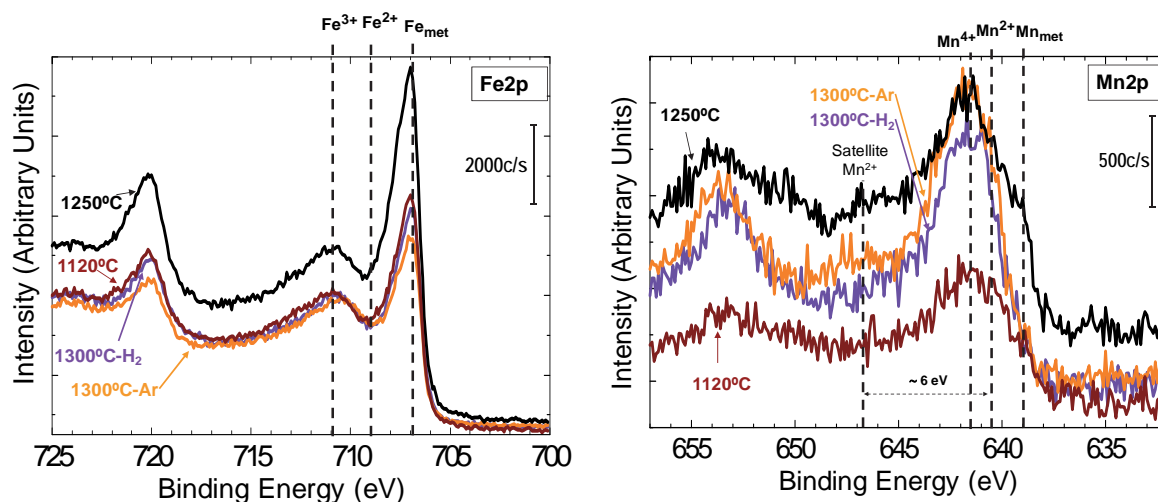


Fig. S-70. XPS spectra over the binding energies of Fe2p (left) and Mn2p (right).

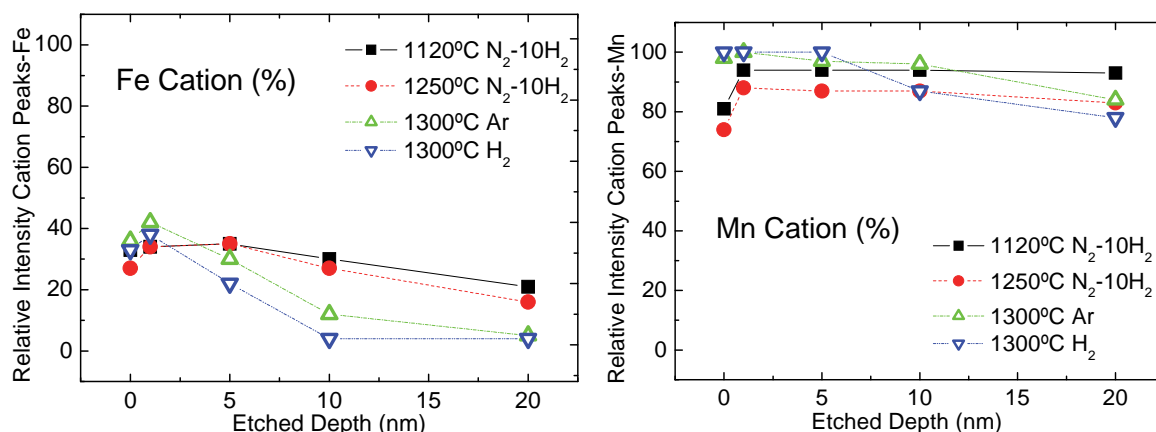


Fig. S-71. XPS spectra and relative intensity of the cationic states. Left: Fe2p, Right: Mn2p.

According to Fig. S-71 around 30-40 % of the iron signal registered on the fracture surfaces is present in its cationic state. As shown in Fig. S-70, iron cations are almost exclusively in the Fe<sup>3+</sup> oxidation state. The amount of Fe in the cationic state slightly decreases with the sputter depth, and is lower for steels sintered at 1300°C, especially for those sintered in H<sub>2</sub>.

Between 80 and 100 % of the Mn signal corresponds to the cationic state, and the contribution of the cationic peaks is no significantly decreased with the etching. This means that Mn is present in the form of oxides and sulfides even after etching up to 20 nm. The contribution of each cationic state is difficult to distinguish, however, the presence of a Mn<sup>2+</sup> satellite peak on the samples sintered at 1300°C in Ar atmosphere reveal slightly higher contribution of this state. The higher contribution in Mn<sup>2+</sup> is accompanied by a higher contribution of S<sup>2-</sup>, also found in samples sintered in Ar, and points out to the presence of MnS.

The analyses performed on the fracture surfaces of sintered steels show that the main mechanism of fracture is brittle failure in the surrounding of the master alloy particles characterized by the presence of decohesion facets. Intergranular decohesion is caused by the degradation of the iron grain boundaries caused by the presence of oxide/sulfide inclusions. These oxide inclusions consist on Mn-Si mixed oxides, frequently the type MnSiO<sub>3</sub>.

#### 4.4 Properties of steels modified with Master Alloys.

The aim of this study is to understand the potential of the master alloys for improving the properties of sintered steels, and the possibility of eventually replacing the alloying elements conventionally used (such as Cu or Ni). One of the key points considered here is the use of small amounts of alloying elements (lower than 3 w. %).

Sintered steels modified with additions of master alloys were prepared by mixing plane iron powder (grade ASC100.29 Höganäs AB) with small amounts of master alloy (4 w.%) and graphite (0.6 w.%). Therefore, all of the alloying elements, except carbon, are introduced in the steel by means of the master alloy.

In order to ensure a proper distribution of the alloying elements within the compact, and avoid segregation and agglomeration problems, master alloy powders together with graphite and lubricant were bonded to the surface of the base powder.

Depending on the particle size of the master alloy used, steels are divided in two groups. Table S-15 collects the names of the steels belonging to each group, the final composition of the steel, and the total amount of alloying elements present in the final composition of the steel (%AE).

Steels were prepared by pressing the mixes at 600 MPa in a double effect press and sintering for 1 hour under slightly reducing atmosphere ( $N_2-10H_2-0.1CH_4$ ) at 1120°C or 1250°C.

	Particle Size	Master Alloy	Steel		
			Name	Composition (w.%)	%AE
Group A	$d_{90} \sim 10 \mu m$	MA1	<b>B-MA1</b>	Fe-1.6Mn-0.7Si-0.60C	2,3
		MA3	<b>B-MA3</b>	Fe-1.5Mn-0.4Si-0.65C	1,9
		MA5	<b>B-MA5</b>	Fe-1.6Mn-0.6Si-0.4Ni-0.64C	2,6
Group B	$d_{50} \sim 17 \mu m$	MA2	<b>B-MA2</b>	Fe-1.6Mn-0.6Si-0.64C	2,2
		MA4	<b>B-MA4</b>	Fe-1.6Mn-0.4Si-0.6Cr-0.62C	2,6
	$d_{90} \sim 43 \mu m$	MA6	<b>B-MA6</b>	Fe-1.6Mn-0.6Si-0.4Ni-0.2Cr-0.64C	2,8

Table S-15 Different steel groups studied. Name and composition of each steel and total percentage of alloying elements without including carbon (%AE).



#### 4.4.1 Microstructure.

The different microstructures obtained are a consequence of the phenomena taking place during sintering. Modified steels consist on mixes containing plain iron powder mixed with graphite and with master alloy particles aimed to melt during sintering. As the temperature is increased, carbon is the first element to diffuse and it distributes homogeneously within the compact. Once the *solidus* temperature of the master alloy is reached, the liquid phase is progressively formed as the temperature increases. Due to the dissolutive character of the liquid phase, it starts to dissolve the surface of the iron base particles nearby, till its composition is saturated in iron. Then, solidification processes take place. Dissolution of iron in the liquid formed hinders the access of the liquid in the pore channels and, as a consequence, alloying elements are usually concentrated in the vicinity of the primitive master alloy particles. Solution-precipitation processes occur till the liquid phase is consumed (it is a case of transient liquid phase) and, afterwards, further diffusion of alloying elements necessarily take place in solid state.

##### a) Microstructure of Group A-steels.

Fig. S-73 presents the microstructures of steels belonging to Group A sintered either at 1120°C or 1250°C. The main characteristic of this group of steels is the lower particle size of the master alloy used.

The microstructures of steels sintered at lower temperatures present areas with a high concentration of alloying elements where bainitic and martensitic phases are usually found. These areas are located surrounding the locations of the original master alloy particles. In the inner part of the primitive iron base particles the microstructures found depend on the diffusion distance reached by the alloying elements: fine and coarse perlite and even some ferrite grains are found in the core of the primitive particles.

At higher sintering temperatures more homogeneous microstructures are observed due to the enhanced diffusion of alloying elements. Here the microstructures are mainly perlitic with some isolated areas of bainite and martensite. These high alloyed areas are less common at high sintering temperatures. The better homogenization of alloying elements at higher temperatures leave less areas where the concentration of alloying elements is high enough to provide non equilibrium microstructures at the cooling rates applied. Steels from Group A sintered at high temperatures provide small and rounded porosity and undissolved particles are scarcely found.

In spite of the small particle size of the master alloy particles (<10 µm) relatively coarse secondary pores are sometimes found. This might be a consequence of the agglomeration of finer particles, and also of the dissolution of the base powder by the liquid phase.

##### b) Microstructure of Group B-steels.

Microstructures of Group B steels sintered at different temperatures are gathered in Fig. S-74. Due to the higher particle size of the master alloy particles used in these steels, coarser secondary pores are usually found. Besides there is a higher amount of undissolved particles, especially at low sintering temperatures.

An increase in the sintering temperature does not provide such homogeneous microstructures as those observed for steels in Group A. The reason is the local concentration of higher amounts

of liquid phase due to the coarser size of the master alloy particles. Since the distribution of this liquid through the pore network is hindered by dissolutive phenomena, high amount of alloying elements are concentrated around the places of the primitive master alloy particles.

In these broad high alloyed areas bainitic and martensitic phases are usually found. Retained austenite is also observed in MA6-steels containing Ni. The microstructure in the core of the primitive iron particles depends on the diffusion of alloying elements and mainly contains fine perlite with few ferrite grains in the steels sintered at lower temperatures.

An increase in the sintering temperature applied to these steels aids the complete dissolution of the master alloy particles and provides a more rounded porosity.

### c) Oxygen and Carbon contents.

The final oxygen content of the steels studied is represented against the carbon loss in Fig. S-72.

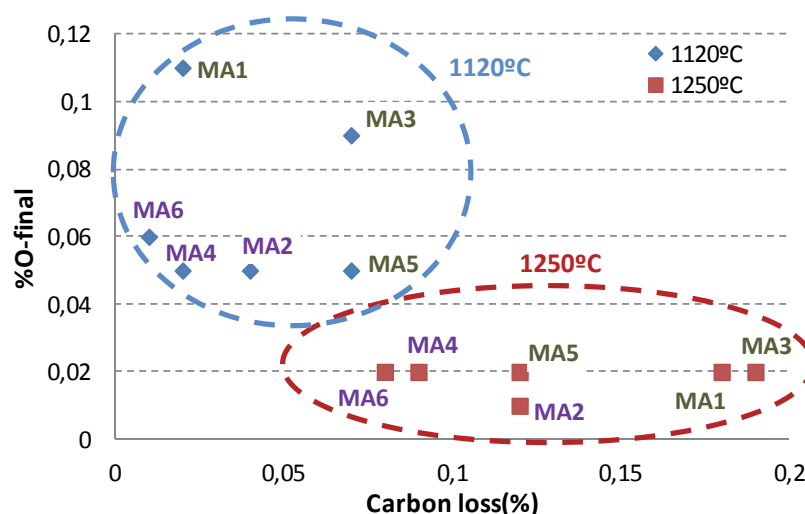


Fig. S-72. Final oxygen content against carbon losses for all steels studied.

In spite of the presence of high oxygen affinity elements, the oxygen content in all of the samples studied is considerably low (below 0.12 w.%).

An increase in sintering temperature gives rise to a more effective reduction of oxides due to the enhanced carbothermal reduction, which is accompanied by a higher carbon loss.

Sintering at 1120°C the highest oxygen content is observed for steels B-MA1 and B-MA3, both belonging to Group A (with a lower particle size). It needs to be considered that the lower particle size of these master alloys was obtained by a jet milling process. This milling process increased the oxygen content in the starting powder from 0.04 w.% to 0.1 w.%. Besides, the lower particle size of these master alloys leaves more surfaces available for oxidation. However, the oxygen content of B-MA5 steels (belonging also to Group A) is not especially high. This is probably due to the presence of 10% Ni in MA5 master alloy, which might provide higher protection against oxidation.

Sintering at 1250°C the oxygen content is similar for all steels and is around 0.02 w.%, indicating an effective reduction of the oxides. The highest oxygen content observed in B-MA1 and B-MA3 at 1120°C is accompanied by a higher carbon loss when sintering at 1250°C, and is due to the more important carbon consumption in the reduction of the higher amount of oxides present in these steels.



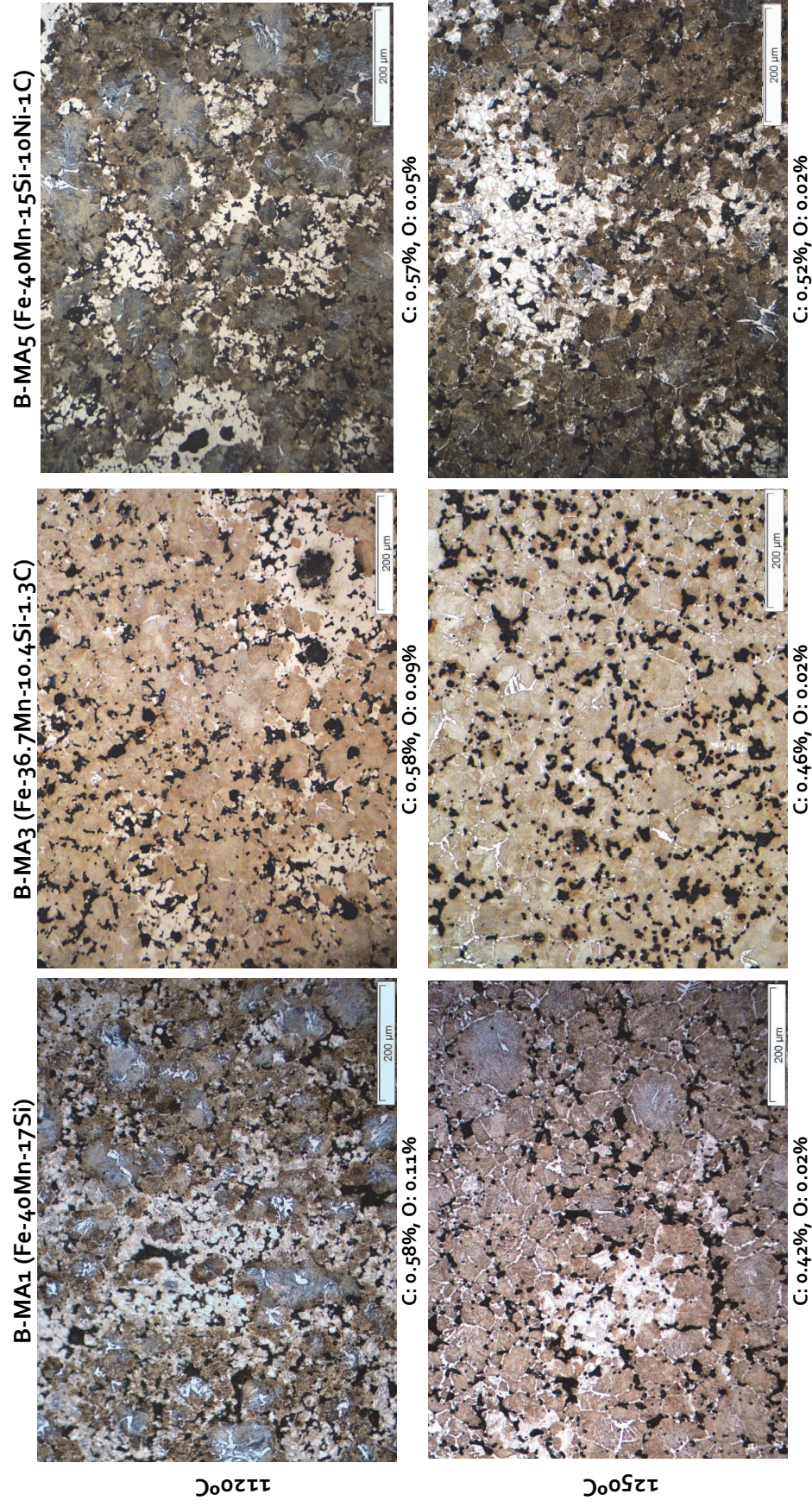


Fig. S-73. Microstructure of steels B-MA1, B-MA3, B-MA5 sintered in N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> for 1h at 1120°C or 1250°C. Cooling rate  $\approx$  0.75°C/s.



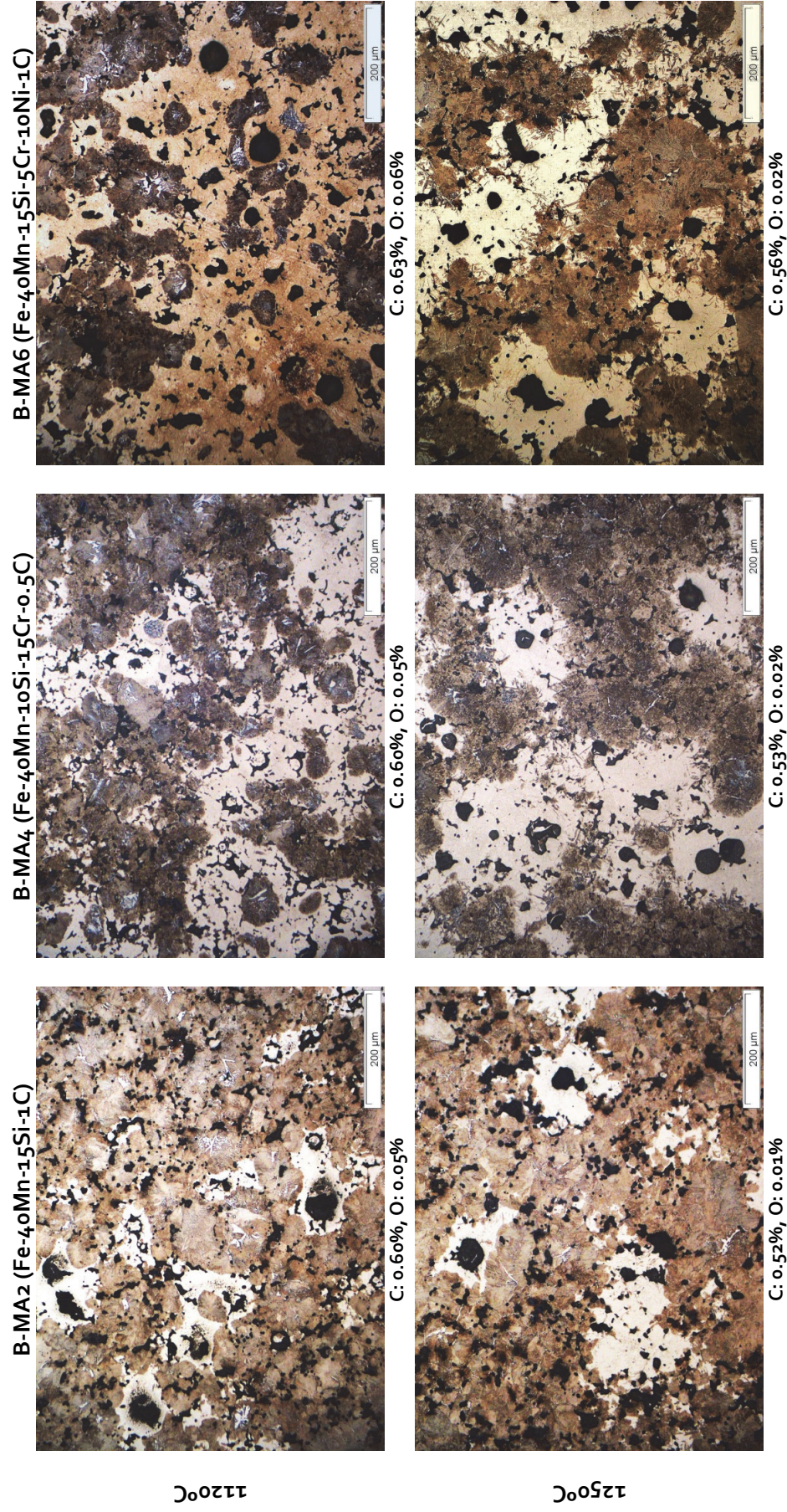


Fig. S-74. Microstructure of steels B-MA<sub>2</sub>, B-MA<sub>4</sub>, B-MA<sub>6</sub> sintered in N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> for 1h at 1120°C or 1250°C. Cooling rate  $\approx$  0.75°C/s.

#### 4.4.2 Physical Properties.

Relative density (RD) in green and sintered state for the different steels studied is presented in Fig. S-75, together with their total porosity (TP).

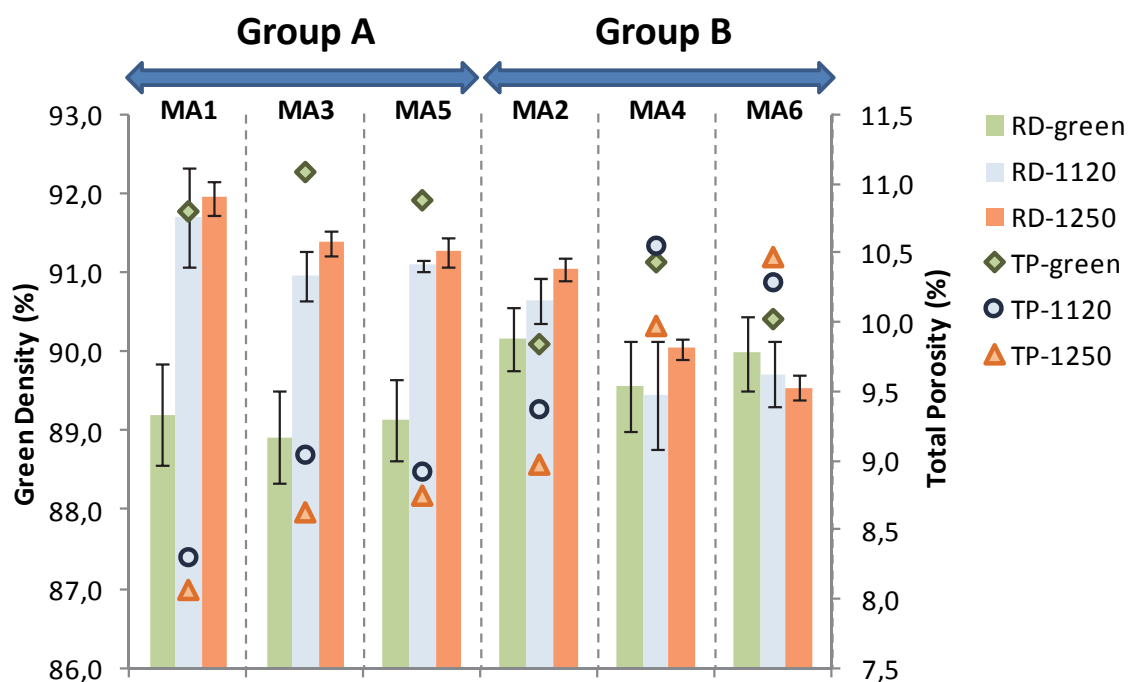


Fig. S-75. Green density and porosity of steels modified with master alloy additions sintered in  $N_2-10H_2$  for 1h at 1120°C or 1250°C. Cooling rate  $\approx 0.75^\circ C/s$ .

Green densities of steels in Group A are lower than those in Group B, probably due to the negative effect on compressibility exerted by the finer master alloy particles. Nevertheless, after sintering, the density of Group A steels is considerably higher than Group B due to the enhance diffusion of elements when using lower particle sizes.

An increase in the sintering temperature of Group A steels is directly related with an increase in the sintered density, however, for Group B steels different scenarios are found. With MA2 the density is higher for the steels sintered at high temperature, as occurred for steels in Group A. In case of MA4 steels, sintering at 1120 leads to a decrease in the density, while sintering at 1250°C provides an slight increase. Lately, for MA6 steels, as the sintering temperature increases densification is lower, and higher values of total porosity are obtained.

The different densification behaviors are a consequence of the combination of two phenomena taking place during sintering:

- Swelling of the compact due to liquid phase formation.
- Isothermal shrinkage.

Fig. S-76 show the dilatometry curves of both groups of steels. In the upper row the isothermal shrinkage is indicated in %. In the lower row, only the heating part of the curve is presented and the dimensional change from room temperature to the sintering temperature (1120 or 1250°C) is showed. This latter dimensional change is higher the more pronounced is the swelling occurring upon melting.



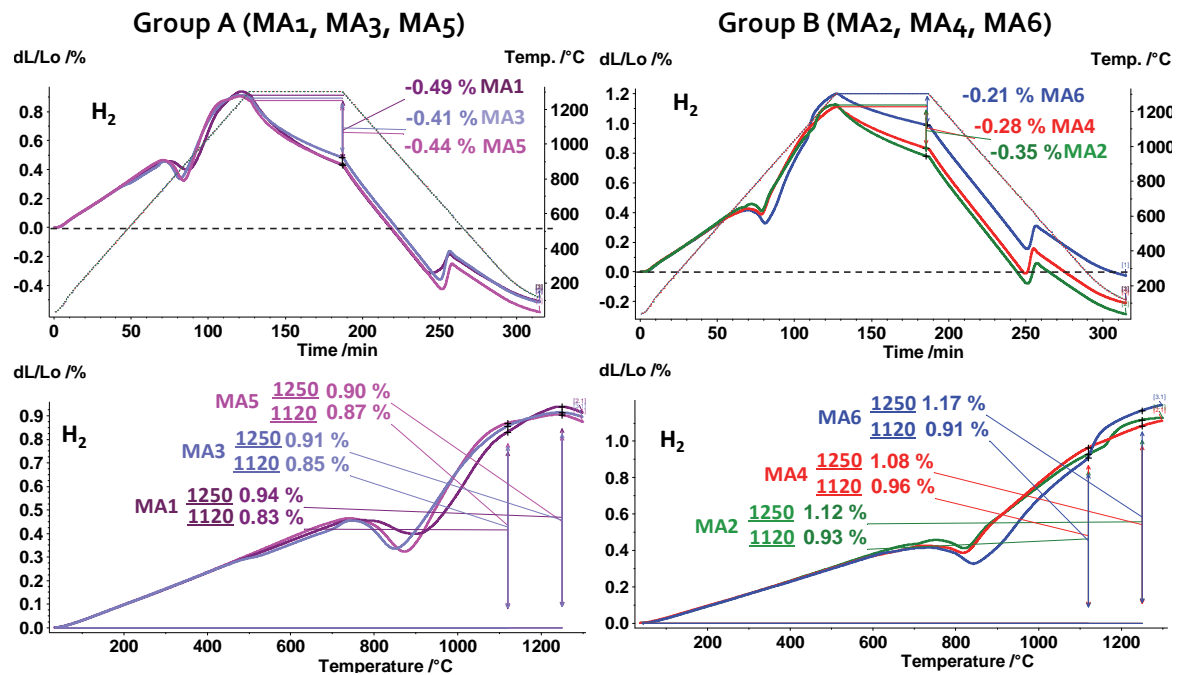


Fig. S-76. Dilatometry curves in H<sub>2</sub> for steels modified with master alloy additions.

Swelling of the compact due to the formation of the liquid phase is negligible for Group A steels due to the lower amounts of liquid phase locally concentrated. Besides, enhanced sintering processes due to the use of smaller particle sizes, lead to higher contraction during sintering. The combination of both effects results in final densification of the compacts.

From Group B steels stands out the behavior of MA6 containing steels, since its densities decrease at increasing sintering temperatures. As shown in Fig. S-76, these steels present the higher swelling observed upon liquid formation and also the lower shrinkage during isothermal shrinkage. Since the swelling effect can be not compensated by isothermal shrinkage, the overall effect is an increase in volume.

The lower final densification observed in Group B steels is a consequence of the higher swellings observed during heating. This is due to the higher amount of liquid phase locally concentrated when coarser master alloy particles are used. Depending on the possibility to compensate this swelling with isothermal shrinkage, the final densification can result positive or negative.

Fig. S-77 represents the dimensional change of the different steels. Besides, the degree of densification has been obtained by subtracting the relative green density of the compacts to the relative sintered density of the final steel. In order to correlate positive dimensional changes (densifications) with negative dimensional changes (shrinkage), positive densifications are represented in the lower part of the right vertical axes.

The higher densification degrees attained with Group A steels are generally accompanied by negative dimensional changes (shrinkage). On the contrary, in steels from Group B which present in some cases negative densifications (decrease of density after sintering) dimensional changes are generally positive.

Stands out the behavior of MA5 steel from Group A. Its densification is relatively high (comparable with that of MA1 and MA3 steels), however the dimensional change is close to zero. In these sense, MA5 steels presents the most favorable combination for dimensional stability.

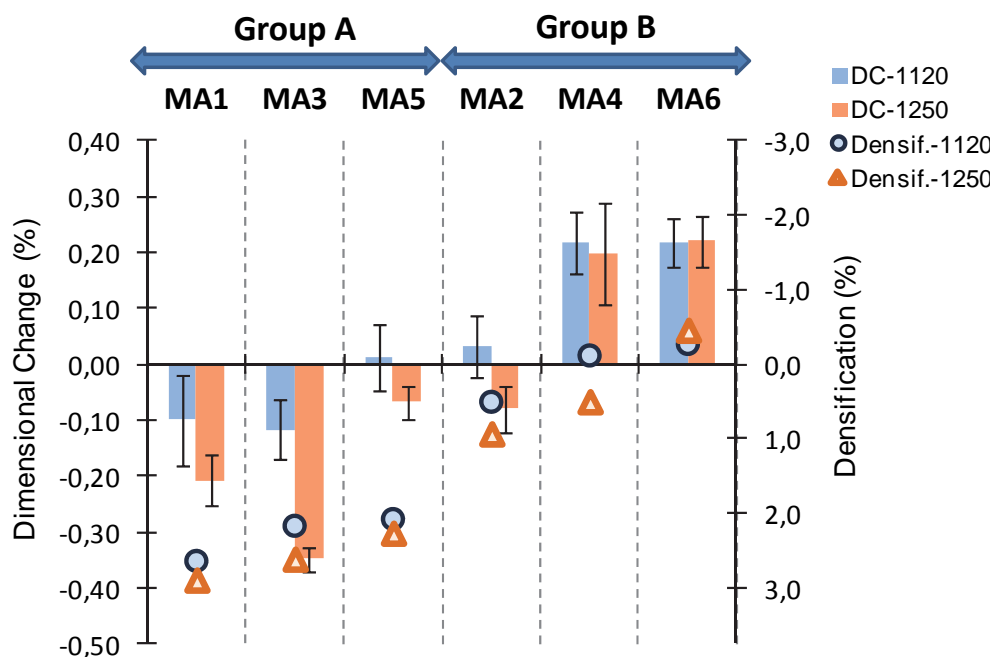


Fig. S-77. Dimensional change and degree of densification in steels modified with master alloy additions sintered in N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> for 1 h at 1120°C or 1250°C. Cooling rate  $\approx 0.75^\circ\text{C/s}$ .

The general conclusion obtained is that the formation of the liquid phase causes a swelling effect which, in some cases, hinders densification. However, this is not the typical scenario in liquid phase sintered materials. When sintering W-Ni<sup>[46]</sup> or W-Cu<sup>[47]</sup> materials, pronounced shrinkage is detected upon the formation of the liquid phase due to a rapid rearrangement of the solid particles. The swelling effect caused by the formation of a liquid phase has been sometimes linked to a non-wetting behavior of the liquid on the surface of the solid particles<sup>[48]</sup>. For the systems studied here, non-wetting conditions can be taking place in the surfaces of the iron base particles where unreduced iron oxides are present. As showed in the wetting experiments performed with the prototypes, the liquid master alloy is initially not able to wet the iron oxide. In fact, dilatometry experiments performed under different atmospheres showed how the use of reducing atmospheres where the iron oxide is more effectively reduced, leads to less pronounced swelling effects.

#### 4.4.3 Mechanical Properties.

Mechanical properties of the steels modified with master alloy additions are presented in Fig. S-78. Ultimate tensile strength and elongation values are shown in the upper graph and in the lower graph impact energy and apparent hardness values are gathered.

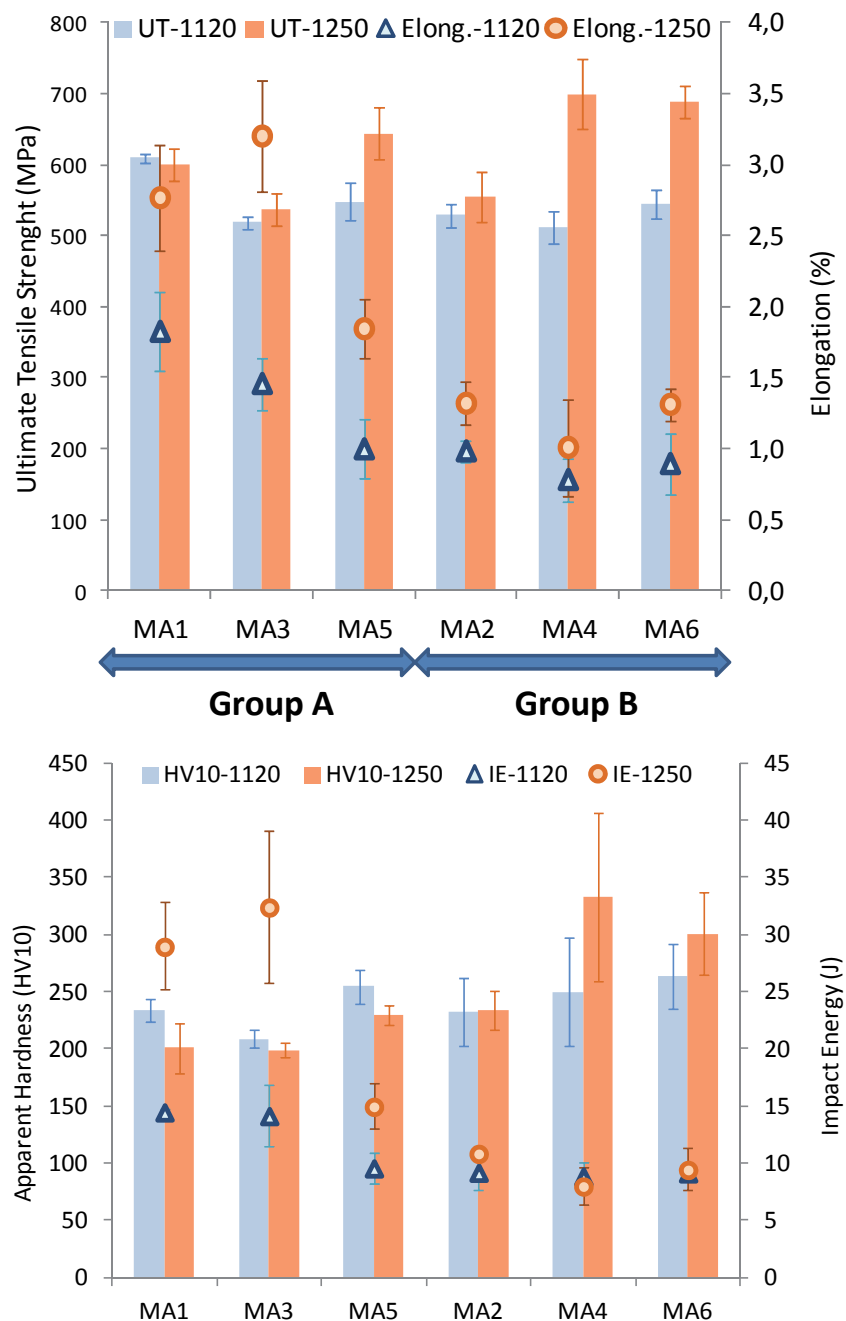


Fig. S-78. Mechanical Properties of steels modified with master alloy additions sintered in N<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub> for 1h at 1120°C or 1250°C. Cooling rate  $\approx 0.75^\circ\text{C/s}$ .

Differences in the degree of densification of the steels are directly reflected in the elongation and impact energy values, which are higher for those steels presenting a higher density. Therefore better values of elongation and impact energy are obtained for steels from Group A, in particular for those sintered at higher temperatures.



No significant effects of the master alloy particle size are detected in the strength values. Fig. S-79 represents the tensile strength for all of the steels studied, against the alloying content (without including carbon). High sintering temperatures provide a linear increase of the strength values with the amount of alloying elements. At low sintering temperatures, however, no clear tendencies can be described since, at these lower temperatures, undissolved master alloy particles are still found, especially when using coarser particles sizes (MA2, MA4 and MA6).

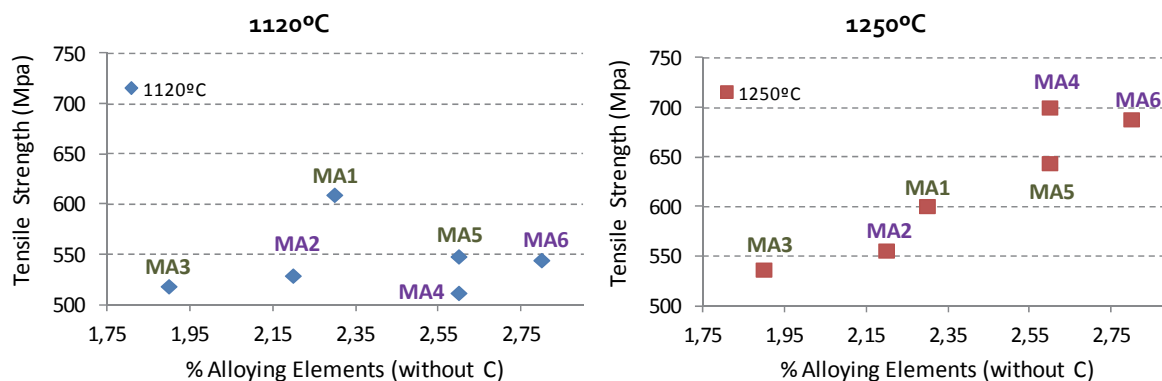


Fig. S-79. Tensile Strength vs. % Alloying elements (without C).

High sintering temperatures promote melting and lead to significant increase in the properties of steels containing MA4. These steels provide the highest tensile strength values at higher temperatures, probably due to the combined effect of Cr and Mn.

At low sintering temperatures, the highest strength values are found in steels containing MA1, which present the highest Si content (0.7 w.%).

Hardness values are represented in Fig. S-78. In Group A steels, hardness is found to decrease at increasing sintering temperatures. This can be somehow due to the lower carbon levels in the steels sintered at higher temperatures as a consequence or the more activated carbothermal reaction. Besides, as showed by the microstructure of these steels, the better distribution of alloying elements at higher temperatures lead to homogeneous microstructures with very few high alloyed areas where hard phases can be formed at the cooling rates applied. Therefore, the overall apparent hardness of the steel is lowered.

A different scenario is found for Group B steels for which an increase in the sintering temperature promotes complete melting of the master alloy particles, providing higher amounts of alloying elements available. Hence, sintering at high temperatures increases the size of the highly alloyed areas where harder phases can be formed during cooling. The increase in hardness is particularly important in MA4 steels, for which an increase in temperature is critical for achieving complete melting of the master alloy particles.

Fig. S-80 represents the hardness values of steels sintered at 1250°C against their impact energy, and confirms the potential relationship between both properties.

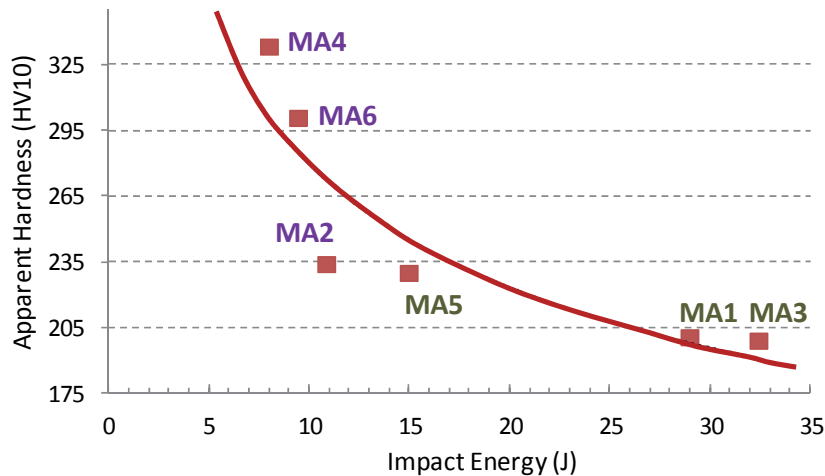


Fig. S-80. Hardness vs. impact energy values for modified steels sintered at 1250°C.

Hardness and strength values of steels containing MA<sub>4</sub> are remarkable at high sintering temperatures, when the particles dissolve completely. Using similar Mn contents (around 1.6 w.% for all steels studied), the additional 0.6 w.% Cr added to MA<sub>4</sub> steels leads to a significant increase in properties.

For low sintering temperatures (1120°C), the best combination of properties is provided by MA<sub>1</sub> steels which present ultimate tensile strength values of 600 MPa and hardness ~ 230 HV<sub>10</sub>, combined with deformations around 2 % and impact energies around 15 J.

At high sintering temperatures, MA<sub>4</sub> steels show the highest tensile strength (700 MPa) and hardness values (~ 330 HV<sub>10</sub>), however these steels show low elongations (~ 1 %) and impact energy values (~ 8 J). Steels containing MA<sub>1</sub> (with the highest Si content) provide lower strength values (600 MPa) but considerably higher elongations (~ 3 %) and impact energies (30 J).

#### 4.4.4 Comparison with commercially available steels.

Fig. S-81 represents the ultimate tensile strength of commercially available steels, against the percentage of alloying elements introduced. These data correspond to steels with a density close to 7 g/cm<sup>3</sup>, sintered both at high and low temperatures and without any additional thermal treatment<sup>[71, 72]</sup>.

According to Fig. S-81, steels presented in this study show competitive strength values with less than 3 w.% of alloying elements. Better combinations are only achieved by the use of completely prealloyed powders.

Mechanical properties of steels containing less than 4 w.% alloying elements are summarized in Fig. S-82. Generally, the combination strength/deformation in the steels presented here is comparable with steels obtained with commercially available powders, except for completely prealloyed powders. Therefore, with the master alloys proposed, properties similar to those of commercial steels are achievable through the use of lower cost alloying elements, and without applying any specific sintering requirements.

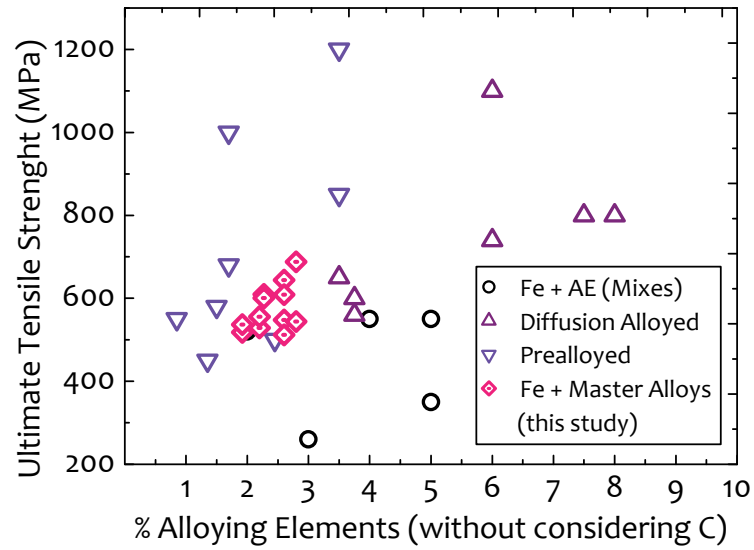


Fig. S-81. Ultimate Tensile Strength against %Alloying elements for different sintered steels<sup>[71, 72]</sup>.

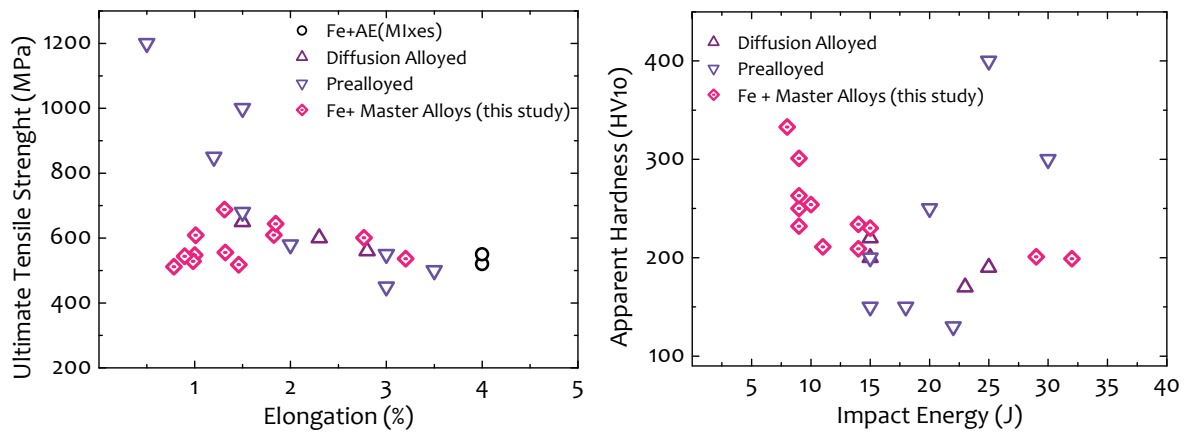


Fig. S-82. Mechanical properties of commercial sintered steels<sup>[71, 72]</sup>, compared with the properties obtained in this study.

## 5) Conclusions.

The development and scientific discussions presented in this thesis, set the basis for defining the conditions needed to successfully sinter Mn-Si containing steels, which can eventually allow obtaining reliable and robust low cost Mn-Si sintered steels.

Based on the objective of studying the requirements for sintering Mn-Si containing steels, through the use of master alloys that enhance the formation of a liquid phase, the conclusions obtained from this thesis can be divided as follows:

- Design of Liquid Phases in the system Fe-Mn-Si.
- Effect of liquid phase formation in dimensional stability.
- Oxidation/Reduction processes taking place when Mn and Si are introduced in sintered steels by the master alloy route.
- Mechanical properties of Mn-Si sintered steels.

### a) Design of Liquid Phases in the systems Fe-Mn-Si.

- A systematic method for designing master alloy compositions that promote the formation of a liquid phase is developed in this thesis. Compositions are designed by the use of thermodynamic software tools. Afterwards, the properties of the liquid phases can be tested by the use of prototypes. Wetting and infiltration experiments carried out with prototypes provide key information about the interaction between the liquid phase and the substrate. Finally, it has been proved that the information obtained from the design can be successfully correlated with the real phenomena taking place during sintering.
- Low melting point compositions have been found in the systems Fe-Mn-Si and Fe-Mn-Si-C, and the influence of different alloying elements in melting temperatures has been defined.
- Interaction of the liquid phases proposed here with an iron substrate has a dissolutive character. This means that, when the master alloy melts, the liquid dissolves the surface of the iron base particles.
- Dissolution of the solid phases hinders the infiltration of liquid in the pore skeleton. Thus, during sintering, the alloying liquid remains in the surroundings of the initial master alloy particle location. A good distribution of the master alloy particles within the compact is therefore a must in order to ensure a proper distribution of the alloying elements within the compact.
- The liquid phases designed provide an excellent wetting behavior on iron, but do not wet the iron oxide. Nevertheless, the advantage of the master alloys proposed here is their ability to dissolve iron oxide, which allows phenomena of dissolution and subsequent wetting, even on iron substrates presenting an oxide layer in the surface. This represents an advantage when comparing with the liquid phase formed by Cu, whose limited capacity to dissolve iron do not permit an evolution of the wetting when iron oxide is present in the surface.

### **b) Effect of Liquid Phase formation in dimensional stability.**

- Green compacts containing master alloy additions undergo a sudden swelling effect upon liquid phase formation. The extent of this swelling as well as the possibility to compensate it during isothermal shrinkage is of decisive importance for dimensional stability and for the final densification.
- Sintering under reducing atmospheres diminishes the swelling effect. The effective reduction of the iron oxides present in the surface of the iron base particles improve in the initial wetting behavior of the liquid.
- In addition to reducing atmospheres, small master alloy particles and slower heating rates also lower the swelling effect.

### **c) Oxidation/Reduction processes taking place when Mn and Si are introduced in sintered steels by the master alloy route.**

- The surface of the gas atomized Fe-Mn-Si master alloy particles is heterogeneous and consists of a thin iron surface layer (around 1 nm) with some clusters of fine dispersion of Mn-Si oxides.
- During sintering, the master alloy powder may act as an "internal getter". At the temperatures where the carbothermal reduction of iron oxides is feasible ( $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ), the conditions are reducing for iron but strongly oxidizing for alloying elements such as Mn and Si with a high affinity for oxygen. The CO generated by the reduction of iron oxides reacts with the elements with a higher affinity for oxygen and the overall effect is an oxygen transfer.
- Sintering in reducing atmospheres provides the advantage that the iron surface oxides are reduced at lower temperatures ( $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ) where the reactivity of the elements in the master alloys is still scarce. Thus, the oxygen transfer from the iron base powder is decreased. Nevertheless, methane formation under  $\text{H}_2$  atmospheres seems to be related with Mn/Si oxidation processes at temperatures around  $750^{\circ}\text{C}$ .
- Vacuum sintering ( $\sim 10^{-6}$  mbar) at temperatures between  $400\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  shows that reduction of Mn-Si oxides is possible in the range of temperatures between  $600\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ , at the expense of intensive Mn loss in the surface. However, even under such a clean atmosphere, there are signs of a transformation of oxides into more stable ones, in the range of temperatures between  $600\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ .
- Generally, for all of the sintering conditions considered ( $\text{H}_2$ , Ar, Vacuum), a risk of oxidation or, at least, transformation of the oxides into more stable ones is detected at temperatures between  $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ . Therefore, an increased heating and cooling rate in this range of temperatures is highly recommendable.
- The typical fracture mechanism in steels modified with master alloys, is intergranular decohesive fracture in the iron particles surrounding the master alloy. The reason is iron grain boundary degradation due to the presence of inclusions of very stable Mn-Si mixed oxides.
- Oxide and sulfide residues are found in the areas close to the master alloy particles, probably due to evaporation-oxidation-condensation phenomena. The use of reducing atmospheres or the increase in the sintering temperature diminishes the amount of residues.

**d) Mechanical Properties of Mn-Si sintered steels.**

- Using standard sintering conditions, the addition of 4 w.% Mn-Si master alloys provide competitive mechanical properties. This means that properties comparable to those of commercially available steels can be achieved by adding less than 3 w.% of low cost alloying elements.
- UTS around 600-700 MPa combined with deformations of 1-3 %, hardness around 200-350 HV<sub>10</sub> and impact energies between 10 and 35 J are obtained in the as-sintered condition.
- Sintering at high temperatures allows combining the best strength properties with the highest deformation values.

**6) Suggestions for future work.**

Considering the information gathered during this work, the following suggestions can be given for further research:

- **Optimization of the master alloy particle size and the binding process.** On one hand it is interesting to learn how small the master alloy particles should be in order to keep the desired final properties minimizing the cost. Besides, once the particle size is optimized, a proper binding process should be developed for effectively avoiding segregations and agglomerations.
- **Optimizing master alloy additions to maximize mechanical properties.**
- **Study the mechanical properties of these steels after sintering in optimum conditions.** Careful delubrication process (at temperatures lower than 500°C), hydrogen containing atmospheres and increased heating and cooling rates in the range of temperatures between 600-800°C are strongly recommended for sintering these steels.
- **Study the benefits of different thermal treatments.** The use of different thermal treatments would definitively help to improve and control the mechanical properties of these steels

## 7) References

1. REACH, *Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18th December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*, REACH, 2006.
2. Albano-Müller, L., F. Thümmeler, and G. Zapf, *Powder Metallurgy*, 1973. **16**: 236-256.
3. Zapf, G. and K. Dalal, *Modern developments in powder metallurgy*, 1977: 129-152.
4. Schlieper, G. and F. Thummler, *Powder Metallurgy International*|*Powder Metallurgy International*, 1979: 172, 174-6.
5. Hoffmann, G. and K. Dalal, *Powder Metallurgy International*|*Powder Metallurgy International*, 1979: 177-80.
6. Banerjee, S., V. Gemenetzi, and F. Thummler, *Powder Metallurgy*, 1980. **23**(3): 126-129.
7. Banerjee, S., G. Schlieper, F. Thümmeler, and G. Zapf, *Progress in Powder Metallurgy*, 1980. **13**: 143-157.
8. Hamiuddin, M., *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1982. **23**(4): 195-210.
9. Hamiuddin, M. and G.S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy International*, 1980. **12**(2): 65-69.
10. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. Cambridge International Science Publishing. 1995, p. 234.
11. Jones, P. and R. Lawcock. Patent 6143240.(1997). Stackpole Limited
12. Jones, P. and R. Lawcock. Application 09/180,883. Patent 6193927.(1999). Stackpole Limited
13. Beiss, P., *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material*, 2006. **1**(7): 12-20.
14. Sainz, S., V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner, and F. Castro, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 2006: 95-108.
15. Castro, F., M. Sarasola, S. Sainz, and T. Gomez-Acebo, *Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2*, D.Y. Yoon, et al. 2007, p. 705-708.
16. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(1): 13-16.
17. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(2): 71-74.
18. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 1985. **16**: 141-152.
19. Thummler, F., A. Klein, and R. Oberacker. Patent EP97737-A1; DE3219324-A; JP58210147-A; EP97737-B; DE3273998-G; US4913739-A EP97737-A1 ; DE3219324-A ; EP97737-A ; JP58210147-A ; EP97737-B ; DE3273998-G ; US4913739-A.(1983). Kernforschungszent Karlsruhe
20. Thummler, F., A. Klein, and R. Oberacker. Application US 7/292442. Patent US4913739 US 4913739.(1990). Kernforschungszent Karlsruhe
21. Zhang, Z., K. Frisk, and L. Hultman, *Effect of sintering parameters and of composition of Fe-Mn-Si master alloy powders in Astaloy 85Mo sintered steel*, 1997: 38 pp.
22. Zhang, Z., K. Frisk, A. Salwen, and R. Sandstrom, *Powder Metallurgy*, 2004. **47**(3): 239-246.
23. Zhang, Z., R. Sandström, K. Frisk, and A. Salwén, *Powder Technology*, 2004. **137**: 139-147.
24. Zhang, Z.Y. and R. Sandstrom, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. **363**(1-2): 194-202.
25. Andersson, J.O., T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, *Calphad*, 2002. **26**(2): 273-312.
26. Lukas, H., S.G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics The Calphad Method*. 2007.
27. Miodownik, A.P., K.H.J. Buschow, W.C. Robert, C.F. Merton, I. Bernard, J.K. Edward, M. Subhash, and V. Patrick, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier: Oxford. 2001, p. 6851-6855.
28. Du, H. and J.E. Morral, *Journal of Alloys and Compounds*, 1997. **247**: 122-127.
29. Gomez-Acebo, T., M. Sarasola, and F. Castro, *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2003. **27**(3): 325-334.



30. Drop Shape Analysis (DSA) for Windows (TM), Version 1.90.0.14. Copyright Krues (1997-2003)
31. Moulder, J., W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. P.-E. Corporation. 1992.
32. Nyborg, L., A. Nylund, and I. Olefjord, *Surface and Interface Analysis*, 1988. **12**(1-12): 110-114.
33. Olefjord, I. and L. Nyborg, *Powder Metallurgy*, 1985. **28**(4): 237-243.
34. UNE-EN ISO 2738:2000 *SINTERED METAL MATERIALS, EXCLUDING HARDMETALS. PERMEABLE SINTERED METAL MATERIALS. DETERMINATION OF DENSITY, OIL CONTENT AND OPEN POROSITY (ISO 2738:1999)*, 2000.
35. UNE-EN 24492:1999 - *METALLIC POWDERS, EXCLUDING POWDERS FOR HARDMETALS. DETERMINATION OF DIMENSIONAL CHANGES ASSOCIATES WITH COMPACTING AND SINTERING. (ISO 4492:1985)*. 1999.
36. UNE-EN ISO 6507-1:2006 - *Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method (ISO 6507-1:2005)*, 2006.
37. UNE-EN 10002-1:2002 - *Metallic materials - Tensile testing - Part 1: Method of test at ambient temperature.*, 2002.
38. UNE-EN 25754:1999 *SINTERED METAL MATERIALS, EXCLUDING HARDMETALS. UNNOTCHED IMPACT TEST PIECE. (ISO 5754:1978)*. I.I.O.f. Standardization), 1999.
39. MSIT®, M.S.I.T. and N. Lebrun, *Thermodynamic Properties · Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data · Iron Systems, Part 4*. Springer-Verlag. 2008.
40. Mocarski, S., D.W. Hall, R.A. Chernenkoff, D.A. Yeager, and C.O. McHugh, *Powder Metallurgy*, 1996. **39**(2): 130-137.
41. Haines, P.J. and F.W. Wilburn, *Thermal methods of analysis : principles, applications and problems* B.A. Professional. 1995, p. 85-87.
42. Banda, W., G.A. Georgalli, C. Lang, and J.J. Eksteen, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. **461**(1-2): 178-182.
43. Danninger, H., G. Frauendienst, K.D. Streb, and R. Ratzi, *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **67**(1-3): 72-77.
44. Danninger, H. and C. Gierl, *Science of Sintering*, 2008. **40**(1): 33-46.
45. Dautzenberg, N. and H.J. Dorweiler, *Powder Metallurgy International*, 1985. **17**(6): 279-282.
46. Huppmann, W.J. and H. Riegger, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1977. **13**(4): 243-247.
47. Raharijaona, J.J. and J.M. Missiaen, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010. **28**(3): 388-393.
48. Crossin, E., J.Y. Yao, and G.B. Schaffer, *Powder Metallurgy*, 2007. **50**(4): 354-358.
49. Hryha, E., C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger, and E. Dudrova, *Applied Surface Science*, 2010. **256**(12): 3946-3961.
50. Dicastro, V. and G. Polzonetti, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1989. **48**(1-2): 117-123.
51. Chasoglou, D., E. Hryha, and L. Nyborg. in *Proceedings EuroPM2009. Metodology for evaluating the oxide distribution in water atomized steel powder*. 2009. Copenhagen: EPMA.
52. Chasoglou, D., E. Hryha, and L. Nyborg, *Powder Metallurgy Progress*, 2009. **9**(3): 141-155.
53. Hryha, E., L. Nyborg, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2009. Surface Analysis of Prealloyes with Manganese Steel Powder*. 2009. Copenhagen: EPMA.
54. Hryha, E., L. Nyborg, C. Gierl, H. Danninger, and S. Bengtsson. in *Proceedings EuroPM2010. Surface Analysis of Prealloyed Steel Powders: Qualitative and Quantitative Aspects*. 2010. Florence: EPMA.

55. Karlsson, H., Thesis: *Role of Surface Oxides in Sintering of chromium-alloyed steel powder*, in *Department of Materials and Manufacturing Technology*, 2005, Chalmers University of Technology: Göteborg (Sweden).
56. Karlsson, H., L. Nyborg, and S. Berg, *Powder Metallurgy*, 2005. **48**(1): 51-58.
57. Karlsson, H., L. Nyborg, S. Berg, and Y. Yu. in *2001 European Congress & Exhibition on Powder Metallurgy (EuroPM 2001). Surface product formation on chromium alloyed steel powder particles*. 2001. Nice, France.
58. Karlsson, H., L. Nyborg, and O. Bergman. in *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2004). Surface interactions during sintering of water-atomised pre-alloyed steel powder*. 2004.
59. Danninger, H. and C. Gierl, *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **67**(1-3): 49-55.
60. Danninger, H., M. Jalilizadeh, C. Gierl, and S. Bengtsson, *Materials Science Forum*, 2011. **672**: 4.
61. Danninger, H., C. Gierl, S. Kremel, G. Leitner, K. Jaenicke-Roessler, and Y. Yu, *Powder Metallurgy Progress*, 2002. **2**(3): 125-140.
62. Danninger, H., C. Gierl, G. Leitner, and K. Jaenicke-Roessler, *P/M Science & Technology Briefs*, 2004. **6**(3): 10-14.
63. Gierl, C., M. Jalilizadeh, H. Danninger, and S. Bengtsson. in *Euro PM2009. Dilatometry of PM Carbon Steels in Different Atmospheres - Deoxidation Effects*. 2009. Copenhagen.
64. HSC Chemistry 4.1, 4.1. 1974-1999
65. HSC Chemistry 7.0, 7.0
66. Cvijovic, I., I. Parezanovic, and M. Spiegel, *Corrosion Science*, 2006. **48**(4): 980-993.
67. Ollivier-Leduc, A., M.L. Giorgi, D. Balloy, and J.B. Guillot, *Corrosion Science*, 2010. **52**(7): 2498-2504.
68. Suzuki, Y., T. Yamashita, Y. Sugimoto, S. Fujita, and S. Yamaguchi, *Isij International*, 2009. **49**(4): 564-573.
69. Swaminathan, S. and M. Spiegel, *Applied Surface Science*, 2007. **253**(10): 4607-4619.
70. Hryha, E., E. Dudrova, and L. Nyborg, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2010. **41A**(11): 2880-2897.
71. *Höganäs Iron and Steel Powders for Sintered Components*. Product Data Handbook: Powder grades & sintered properties. 2002, Höganäs, Sweden: Höganäs AB.
72. *Low alloyed steel powders for sintered components*. Powder Selection Guides 2011 August 2011 [cited 2012 2 February]; Powder Selection Guides. Available from: <http://www.hoganas.com/Documents/Segments/PMC/Iron and Steel Powders for Sintered Components August 2011 Complete Displayweb.pdf>.



# Publicaciones



## PUBLICACIONES EN REVISTAS

**Autores** J. M. Torralba, **R.Oro**, M. Campos  
**Título** *From Sintered Iron to High Performance PM Steels*  
**Revista** Materials Science Forum  
 Volumen 672, (2011), pp 3-11  
 DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.672.3

**Abstract**

Since low alloyed sintered steels were introduced in the market of the structural parts, we have followed the evolution of a material with poor mechanical properties and any uniformity (in the sense of reproducibility) to materials that today are produced with high reliability and performance. The working efficiency could be equivalent in many cases with the best wrought steel, and maintaining a good margin in terms of cost and competitively. In this paper a complete review of the topic is accomplished, from the early times when the first parts were made by plain iron or iron-carbon, going through the different alloying systems: Fe-Cu, Fe-P, Fe-Cu-Ni-Mo, and more recently Fe-Cr-Mo and Fe-Mn. The development in processing routes has been considered too. The main milestones in the field of new alloying systems have been: 1) the introduction of Cu in 60-70's, 2) the new complex systems with Cu-Ni-Mo in the 80's and 3) the introduction of alloying elements with high oxygen affinity (in the late 90's). Regarding the milestones in processing could be considered: 1) the development of new mixing procedures, 2) the warm compaction and high velocity compaction, 3) the improvements in sintering control and high temperature sintering. Several decades of research and innovation, acting on the processing system (mixing, pressing, sintering, post-sintering operations,...) and on the alloying system (from the earliest times with plain iron to complex systems used today), has allowed us to have a highly competitive materials, in terms of performance, and processes in terms of cost. The future is still open to new developments.

**Autores** **R. Oro**, M. Campos and J. M. Torralba  
**Título** *Study of high temperature wetting and infiltration for optimizing liquid phase sintering in low alloy steels*  
**Revista** Powder Metallurgy  
 Disponible online desde el 30 de mayo de 2011  
 DOI 10.1179/1743290111Y.0000000007

**Abstract**

Liquid phase sintering is commonly used in powder metallurgy to improve physical properties through densification enhancement. With the aim of combining the advantages of liquid phase sintering and the use of promising alloying elements such as Mn and Si, liquid promoters with complex compositions were designed to provide a low melting point to form a liquid phase below the common sintering temperatures. The properties of these liquid phases were characterized in terms of contact angle, spreading evolution and infiltration. Using a Krüss drop shape analysis system, both wetting angle experiments and infiltration experiments were performed by changing the substrate characteristics from sintered to green iron specimens respectively. The discussion is based on the different features found for these liquids compared with copper, which is a well known liquid phase former used for improving the properties of low alloy steels. Simulations of the thermodynamic and kinetic processes taking place were performed by combining ThermoCalc and DICTRA software analysis.

---

<b>Autores</b>	R. Oro, M. Campos, J. M. Torralba, C. Capdevila
<b>Título</b>	<i>Lean Alloys in PM: from the design to the sintering performance</i>
<b>Revista</b>	Powder Metallurgy
	Aceptado - En revisión

**Abstract**

Liquid phase sintering is commonly used in powder metallurgy to improve physical properties through densification enhancement. With the aim of combining the advantages of liquid phase sintering and the use of promising alloying elements such as Mn and Si, liquid promoters with complex compositions were designed to provide a low melting point to form a liquid phase below the common sintering temperatures. The properties of these liquid phases were characterized in terms of contact angle, spreading evolution and infiltration. Using a Krüss drop shape analysis system, both wetting angle experiments and infiltration experiments were performed by changing the substrate characteristics from sintered to green iron specimens respectively. The discussion is based on the different features found for these liquids compared with copper, which is a well known liquid phase former used for improving the properties of low alloy steels. Simulations of the thermodynamic and kinetic processes taking place were performed by combining ThermoCalc and DICTRA software analysis.

---



## COMUNICACIONES EN CONGRESOS

<b>Congreso</b>	Euro PM2009 Congress & Exhibition Copenhagen (Denmark), October 2009
<b>Título</b>	<i>Microstructure and Mechanical Behavior of Hybrid Powder Systems Based on Fe-[Mo]-C + Cr-Ni-Mo-Mn Master Alloy</i>
<b>Autores</b>	R.Oro, P.Shykula
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	Two types of powder mixes based on plain iron or prealloyed Fe-85Mo powders were prepared with 10 wt.% of Cr-Ni-Mo-Mn Master Alloy (particle size 3 and 15 $\mu\text{m}$ ) and 0.6 mass% of graphite. Tensile and impact tests specimens were sintered at 1120°C for 30 min and 1250°C for 60 min. The microstructures were complex and heterogeneous consisted on martensite, austenite, upper and lower bainite, perlite, depending on local chemical composition. Microchemically (by EDS analysis) defined microstructures were interpreted by modified Schaeffler diagram. Yield and tensile strengths achieved were in the ranges of 441 – 620 MPa and 687 – 1061 MPa. Hardness (HV10) varied from 221 to 319, elongation from 0.75 to 2.01% and impact energy from 14 to 22 J.
<b>Congreso</b>	Metallography 2010 Stará Lesná, High Tatra Mountains (Slovak Republic), April 2010
<b>Título</b>	<i>Effect of Particle size of master alloy (316L) on porosity and microstructure of Fe-Ni-Cr-Mo-Mn-C sintered steels.</i>
<b>Autores</b>	P. Shykula, R. Oro, E. Dudrova, M. Campos, J.M. Torralba, S. Bengtsson
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	Two types of powder mixes based on plain iron or prealloyed Fe-85Mo powders were prepared with 10 wt.% of Cr-Ni-Mo-Mn Master Alloy (particle size 3 and 15 $\mu\text{m}$ ) and 0.6 mass% of graphite. Tensile and impact tests specimens were sintered at 1120°C for 30 min and 1250°C for 60 min. The microstructures were complex and heterogeneous consisted on martensite, austenite, upper and lower bainite, perlite, depending on local chemical composition. Microchemically (by EDS analysis) defined microstructures were interpreted by modified Schaeffler diagram. Yield and tensile strengths achieved were in the ranges of 441 – 620 MPa and 687 – 1061 MPa. Hardness (HV10) varied from 221 to 319, elongation from 0.75 to 2.01% and impact energy from 14 to 22 J.

<b>Congreso</b>	Congreso Nacional de Pulvimetalurgia
	Valencia (España), Junio 2010
<b>Título</b>	<i>Estudio de los fenómenos de mojado durante la sinterización de aceros con aleaciones maestras</i>
<b>Autores</b>	R. Oro, M. Campos, A.R. García-Cebadera, JMTorralba
<b>Participación</b>	Poster
<b>Resumen</b>	<p>En la sinterización con fases líquidas, el estudio de la interacción de la fase líquida con el sustrato metálico puede revelar el desarrollo de las microestructuras finales, así como de las propiedades del componente. Resulta importante comprender el comportamiento de la fase líquida a alta temperatura, en términos de evolución del mojado y de su capacidad de infiltración. Mediante el método de la gota sésil, con un equipo Krüss, se ha monitorizado la evolución de la gota: formación y propagación, disolución e infiltración, en función del sustrato sobre el que ha sido expuesta. Las aleaciones maestras fueron previamente diseñadas mediante cálculos termodinámicos y procesadas en horno de inducción para obtener una gota desde un material denso. Se discute la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo y la temperatura en ensayos de mojado sobre sustratos de hierro sinterizado. La fluidez se evalúa sobre compactos en verde de hierro. Se toma como referencia el comportamiento de una fase líquida ampliamente utilizada como es el Cu.</p>
<b>Congreso</b>	World PM2010 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition
	Florence (Italy), October 2010
<b>Título</b>	<i>Atmosphere effects on liquid phase sintering of PM steels modified with master alloy additions.</i>
<b>Autores</b>	R. Oro, M. Campos, C. Gierl, H. Danninger, J. M. Torralba.
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	<p>Master alloys enable tailoring the performance of sintered low alloyed steels. However, in order to succeed in their large scale implementation, understanding the evolution of the sintering process is of critical importance. With the aim of exploring the mechanisms of reduction reactions, dilatometry analyses coupled with degassing studies by mass spectroscopy were performed on green compacts pressed at 600 MPa. Thermal behavior was studied in both inert (Ar) and reducing (H<sub>2</sub>) atmospheres. Dilatometry analyses were supplanted by DTA experiments. The study is based on plain iron ASC 100.29 with 4 mass% additions of six different master alloys based on Fe-Mn-Si as bonded mixes. The influences of the sintering atmosphere and of the alloying elements contained in the master alloys are reported in this study. The results show a complex combination of reactions leading to reduction of stable oxides at temperatures above 1000°C.</p>

<b>Congreso</b>	World PM2010 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition Florence (Italy), October 2010
<b>Título</b>	<i>Liquid phase sintering optimization in PM steels by studying the wetting behavior at high temperature of master alloys on iron substrates.</i>
<b>Autores</b>	R. Oro, M. Campos, A. R. García-Cebadera, J. M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	In the study of liquid phase sintering from liquid-promoters of complex compositions, the features of the liquid phase, wetting angle and the fluidity, are the base of a proper sintering. In this work, time and temperature dependence of the contact angle has been measured (using a Krüss equipment) to determine the wettability of the master alloys designed by Thermo Calc. The discussion is based on the contact angle evolution with temperature with sintering time. The behavior of the master alloys as ingots processed by melting in an induction furnace was studied on iron sintered substrates with high density level and low roughness. The fluidity has been considered through infiltration experiments of those ingots on green iron specimens. The distribution of the alloying elements was studied by EDS analysis and line scanning profiles. The results are compared with a parallel testing of a well-known liquid phase former, copper.
<b>Congreso</b>	World PM2010 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition Florence (Italy), October 2010
<b>Título</b>	<i>Microstructure and Fracture Behavior of High Strength Hybrid Powder Systems Based on Fe-[Mo]-C + Cr-Ni-Mo-Mn Master Alloy</i>
<b>Autores</b>	P. Shykula, R. Oro, E. Dudrova, M. Campos, J.M. Torralba, S. Bengtsson
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	The contribution is focused on microstructure analysis and fracture behavior of sintered steels produced by mixing of two types of base powders (Höganäs water atomized ASC 100.29 and Astaloy 85Mo powders) with 316L Stainless Steel as a Master Alloy (with the particles size 3 and 15 microns). The sintered microstructure of the studied systems was heterogeneous and consisted of martensite, austenite, bainite, pearlite and some ferrite. The observations of fracture profile and analyses of fracture surface showed that the fracture trajectory is primarily controlled by distribution of the Master Alloy particles. Predicted values of tensile and yield strengths were calculated using Umemoto equations [Materials Sc. and Techn., April 2001, 17, 505-511]. Differences between calculated and experimental values were explained by means of microfractography observations.

<b>Congreso</b>	Euromat 2011 European Congress & Exhibition on advanced Materials and Processes, Montpellier (France), September 2010
<b>Título</b>	<i>Lean alloys: from the design to the manufacturing process</i>
<b>Autores</b>	<b>R. Oro</b> , M. Campos, J. M. Torralba, C. Capdevila
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	<p>Low alloy sintered steels with an optimized content of alloying elements require the use of promising candidates such as Mn and Si which can provide improved properties with minimum contents at a lower and less volatile price. <b>The</b> introduction of these alloying elements in the form of a master alloy powder prevents, to some extent, the oxidation and allows a proper “tailoring” of its composition to accomplish particular goals. In this sense, low melting point alloys are especially interesting since they provide the formation of a liquid phase which enhances sintering and promotes the homogeneous distribution of the alloying elements within the compact. In this work, the product developing process of master alloys containing Fe-Mn-Si is described, from the theoretical design to the sintering performance. The effects of the liquid phase (produced by the added master alloys) are studied by differential thermal analysis and dilatometry. Besides, to depict the behavior of liquid phase during heating, interrupted sintering experiments under high cooling rates were carried out. The results reported allow us to conclude that diffusion of carbon seems to be beneficial for lowering the melting temperature of the alloying particles, and the fact that the master alloys studied can dissolve part of the iron base particles has been shown to be beneficial for wetting.</p>

<b>Congreso</b>	Euro PM2011 Congress & Exhibition Barcelona (Spain), October 2010
<b>Título</b>	<i>Liquid phase sintering: spreading, wetting and infiltration behavior in a successful reference system, Fe-C-Cu</i>
<b>Autores</b>	<b>R. Oro</b> , E. Bernardo, M. Campos, J.M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	<p>The environmental problems related with the use of Cu, as well as its increasing cost in the market have promoted the need for new alloying elements which can provide similar, or improved properties compared of to the traditional Fe-Cu-C systems. However, in order to replace a system which is among the most important in the PM field, understanding the key of its success becomes essential. The aim of this work is to study the features of liquid Cu in terms of wetting angle and infiltration behavior, under inert (Ar) or reducing (mixes N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) atmospheres, when increasing amounts of carbon are added to the iron substrate. The influence of time and temperature on these parameters was measured using a Krüss equipment, which allows continuous monitoring of the pair drop-substrate during the different stages of wetting. Since the wetting and liquid-spreading characteristics depend on the ability of the liquid metal to dissolve the substrate, all of the specimens were prepared after the experiments for cross-sectional examination by scanning electron microscopy (SEM).</p>

<b>Congreso</b>	Euro PM2011 Congress & Exhibition Barcelona (Spain), October 2010
<b>Título</b>	<i>Surface Analysis at Different Sintering Stages of Steels Compacts with Mn and Si.</i>
<b>Autores</b>	R. Oro, M. Campos, E.Hryha , L. Nyborg, J.M. Torralba
<b>Participación</b>	Oral
<b>Resumen</b>	<p>The contribution is focused on microstructure analysis and fracture behavior of sintered steels produced by mixing of two types of base powders (Höganäs water atomized ASC 100.29 and Astaloy 85Mo powders) with 316L Stainless Steel as a Master Alloy (with the particles size 3 and 15 microns). The sintered microstructure of the studied systems was heterogeneous and consisted of martensite, austenite, bainite, pearlite and some ferrite. The observations of fracture profile and analyses of fracture surface showed that the fracture trajectory is primarily controlled by distribution of the Master Alloy particles. Predicted values of tensile and yield strengths were calculated using Umemoto equations [Materials Sc. and Techn., April 2001, 17, 505-511]. Differences between calculated and experimental values were explained by means of microfractography observations.</p>
<b>Congreso</b>	Hagener Symposiums Hagen (Germany), November 2011
<b>Título</b>	<i>Charakterisierung von Sintervorgängen in Eisenbasis-Presslingen mittels Prozessanalytik durch thermische Analysenmethoden</i>
<b>Autores</b>	C. Gierl, Prof. H. Danninger, R. Oro
<b>Participación</b>	Oral, Conferenciante Invitado
<b>Resumen</b>	<p>Die Sintervorgänge in pulvermetallurgischen Stählen sind hochkomplexer Natur. Insbesondere die Reaktionen mit der umgebenden Atmosphäre sind von besonderer Bedeutung. Die genaue Kenntnis dieser Reaktionen und deren Beeinflussung durch die Legierungselemente ist ein wesentliches Element in der Anwendbarkeit dieser Stähle. Da moderne Legierungssysteme tendenziell schwierig zu sinternde, sauerstoffaffine Elemente (Cr, Mn) aufweisen, kann die moderne Prozessanalytik dazu dienen, die Vorgänge während der Sinterung aufzuklären. Dilatometrie und DTA/TG, jeweils gekoppelt mit Massenspektroskopie, dienen zur Erstellung von Sintermodellen, die das Verhalten der einzelnen Legierungen in der Wechselwirkung mit der umgebenden Atmosphäre beschreiben können. Insbesondere Reduktionsprozesse können so aufgeklärt und mit anderen Sintervorgängen verknüpft werden. Ergänzt werden diese Analysen durch Ermittlung von mechanischen Kennwerten an jenen Proben, die während der thermoanalytischen Versuchsläufe gesintert wurden.</p>

